

**RHEO-OPTISCHE FOURIER-TRANSFORM
NAHINFRAROTSPEKTROSKOPIE VON
POLY(DIMETHYLSILOXANEN)**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Alexander Gumenny

aus Wuppertal

geb. in Jekaterinburg

ESSEN 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 18.04.2004 bis 31.08.2007 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung vom Herrn Prof. Dr. H.W. Siesler durchgeführt.

Referent : Prof. Dr. H.W. Siesler

Korreferent: Prof. Dr. C. Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2008

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Alexander Gumenny

Mein besonderer herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.W. Siesler für seine überaus wertvolle fachliche Betreuung, ständige Diskussionsbereitschaft und sein großes Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. C. Mayer möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Ein besonderes Dankeschön gebührt Herrn Dipl.-Chem. F. Pfeifer, Herrn Dr. Dipl.-Chem. G.G. Hoffmann und Herrn Dr. Dipl.-Chem. U. Hoffmann für eine sehr gute Zusammenarbeit und die besonderen Einblicke in die Computerwelt.

Herrn Dr. C. Höfl („Wacker Chemie AG“) danke ich für die Bereitstellung des Materials und die wertvolle fachliche Unterstützung.

Frau Prof. Dr. L. Bokobza („Laboratoire de Physico-Chimie et Macromoléculaire, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris“) möchte ich für die zur Verfügung gestellten Proben danken.

Des weiteren möchte ich mich herzlichst bei Herrn Dr. Dipl.-Chem. D.Ovtchinnikov (Universität Eindhoven, Niederlande) für seine Hilfe im Bereich AFM-Mikroskopie bedanken.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. S. Boukercha für seine Hilfe bei den REM Aufnahmen.

Ein spezieller Dank an die ehemaligen und jetzigen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe: Herrn Dipl.-Ing. G. Dietz, Herrn Dr. Dipl.-Chem. E. Klimov, Frau Dipl.-Chem. L. Scheffner, Frau Dipl.-Chem. L. Thimm, Herrn Dipl.-Chem. C. Vogel für die stets menschliche und freundliche Atmosphäre.

Meiner Familie, meinen Eltern, Herrn A. Fischer von Mollard und Frau U. Fink danke ich für die wichtige moralische Unterstützung.

Herrn G. Schneider und allen Mitarbeitern der zentralen Mechanikwerkstatt danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und für die Anfertigung von Spezialteilen.

Abschließend möchte ich all denjenigen meinen Dank aussprechen, die hier leider nicht namentlich erwähnt wurden, die jedoch auch einen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit hatten.

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	3
2. Zusammenfassung	5
3. Grundlagen	11
3.1 Infrarotspektroskopie	11
3.1.1 ATR-Spektroskopie	14
3.1.1 FT-IR-Spektroskopie	16
3.1.3 Bildgebung mit der Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie	18
3.2 Infrarotdichroismus	20
3.3 Rasterkraftmikroskopie	23
3.4 Rasterelektronenmikroskopie	26
3.5 Poly(dimethylsiloxan)	30
3.5.1 Herstellung und Eigenschaften von Poly(dimethylsiloxanen)	30
3.5.2 Verstärkung von Poly(dimethylsiloxanen)	34
4. Experimenteller Teil	42
4.1 Materialien und Versuchsaufbau	42
4.1.1 Herstellung von mit SiO ₂ gefüllten PDMS-Folien	42
4.1.2 Herstellung von mit SiO ₂ und Weichmacher gefüllten PDMS-Folien	43
4.1.3 Probenvorbereitung	44
4.1.4 Rheo-optische Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie	45

5. Ergebnisse	51
5.1 Poly(dimethylsiloxane) mit „ <i>in-situ</i> “ angereichertem Siliziumdioxid	51
5.2 Silikone der „Wacker Chemie AG“	66
5.2.1 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Poly(dimethylsiloxane) vom Silikonölgehalt	66
5.2.2 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Poly(dimethylsiloxane) von der Temperatur	110
5.3 Rasterkraftmikroskopie	123
5.4 Rasterelektronenmikroskopie	131
5.5 Fourier-Transform Infrarot-Bildgebung	135
6. Literaturverzeichnis	138

1. Einleitung und Problemstellung

Poly(dimethylsiloxane) besitzen einzigartige Eigenschaften und finden sehr breite Anwendung in verschiedenen Bereichen der chemischen Industrie. Dabei werden sie oft extremen thermischen und mechanischen Bedingungen unterworfen, die die Eigenschaften der Polymere dramatisch beeinträchtigen und verändern können. Die rheo-optischen FT-MIR und FT-NIR Spektroskopien sind wichtige Methoden, die es erlauben, unter Laborbedingungen die realen Anforderungen an polymere Materialien zu simulieren: dabei wird die Polymerprobe während mechanischer Belastung und bei verschiedenen Temperaturen mit parallel und senkrecht zur Streckrichtung polarisierter Strahlung untersucht. Je nachdem wie dick die Versuchsfolie ist, werden entweder die FT-MIR Spektroskopie (Folien mit einer Schichtdicke von 5 bis 50 μm) oder FT-NIR Spektroskopie (Folien mit ca. 50-1000 μm Schichtdicke) eingesetzt.

Von besonderem Interesse sind rheo-optische FT-NIR spektroskopische Untersuchungen von Poly(dimethylsiloxan)-Elastomeren bei niedrigen Temperaturen, weil nur wenige Studien zu obigem Thema bekannt⁵¹ sind. Dabei hat die FT-NIR Spektroskopie gegenüber der FT-MIR Spektroskopie u. a. den Vorteil, dass die zu spektroskopierenden Versuchsfolien bis zu 1,0 mm dick sein können, was häufig bei Dehnungsexperimenten als unentbehrlich erscheint: die PDMS-Versuchsfolien, die nach den Herstellerangaben erstellt werden können⁸⁶, sind für die FT-MIR Spektroskopie viel zu dick; die Absorptionsbanden haben zu hohe Intensitäten, deren Auswertung nicht möglich ist. Weiterhin ist die Probenvorbereitung für die MIR-Spektroskopie aufwendiger und fordert oft eine spezielle Ausrüstung⁴.

Das Anliegen dieser Arbeit ist es, Untersuchungen an PDMS-Elastomeren basierend auf der rheo-optischen FT-NIR Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Im Besonderen soll in diesem Zusammenhang gezeigt werden, dass diese Methode erfolgreich für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren eingesetzt werden kann.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des PDMS vom Gehalt des Füllstoffes, der durch ein „*in-situ*“-Verfahren angereichert wurde. Von besonderem Interesse sind dabei die Untersuchungen dieser Proben bei niedrigen Temperaturen.

Im zweiten Teil wird die Anwendbarkeit der rheo-optischen FT-NIR Spektroskopie im Hinblick auf die Änderungen der Polymerstruktur während der mechanischen Beanspruchung gezeigt. Im Mittelpunkt stehen hier die Polydimethylsiloxane mit gleichem Füllpartikelgehalt aber mit verschiedenen Weichmachergehalten. Es soll hier veranschaulicht werden, dass die rheo-optische Schwingungsspektroskopie eine effektive Methode ist, die relativ schnell verlässliche Ergebnisse zur Struktur eines Elastomers und deren Änderung unter den Einflüssen verschiedener Faktoren wie Temperatur, Füllstoffgehalt und Weichmacherzusatz liefert.

Ferner werden auch andere Methoden (AFM, REM und FT-MIR-Imaging) zur Aufklärung der Struktur von PDMS herangezogen. Gemeinsam mit den Ergebnissen aus rheo-optischen Versuchen sollen sie dazu beitragen, ein komplettes Bild zur Struktur und den Eigenschaften der untersuchten Poly(dimethylsiloxane) zu liefern.

2. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt wurden die PDMS-Proben, die von Frau Prof. L. Bokobza (ESCPI, Paris, Frankreich) zur Verfügung gestellt wurden, untersucht. Die Fragestellung dabei war inwieweit sich die mechanischen Eigenschaften der Polymere bei steigendem Gehalt von Füllpartikeln ändern. Die Poly(dimethylsiloxane) sind Forschungsproben, die mit SiO_2 -Partikeln durch den Einsatz eines „*in-situ*“-Verfahrens⁶ angereichert worden waren. Leider wurde für unsere Arbeiten nicht ausreichend Material zur Verfügung gestellt, was die Untersuchungen dieser Proben auf Messungen bei Raumtemperatur beschränkte. Zur Auswertung der Orientierung der Kettensegmente in PDMS wurde die Absorptionsbande bei 5872 cm^{-1} ($2 \times \nu(\text{CH}_3)$) ausgewählt⁴⁹. Sie zeichnet sich durch den größten IR-Dichroismus aus. Weiterhin wurde die Konformationsregularität bzw. die Kristallinität dieser PDMS-Proben^{45,89} im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dazu wurde das Bandenverhältnis $A_0 4220\text{cm}^{-1} / A_0 5725\text{cm}^{-1}$ herangezogen. Auf der Basis der rheo-optischen Untersuchungen konnten hierzu folgende Aussagen gemacht werden:

- Während der Dehnung wird eine kontinuierliche Steigerung der Spannung mit gleichzeitig steigendem SiO_2 -Partikelgehalt beobachtet. Diese Beobachtung kann auf die Zunahme der Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden.
- Bei allen Proben wurde eine Restdeformation bei Rückstellung festgestellt. Die Werte dieser Restdehnung steigen mit steigendem Füllstoffpartikelgehalt drastisch an.

- Die Orientierung der Polymersegmente bei maximaler Dehnung nimmt mit steigendem Partikelgehalt zu, was auch die Ergebnisse der früheren Arbeiten bestätigt^{51,95}. Die Reversibilität dieser Änderungen geht mit steigendem SiO₂-Gehalt zurück, d.h. nach der Entlastung der Folien wurde eine bleibende Restorientierung beobachtet. Das erklärt sich durch die Zahl der zerstörten „Makromolekül-Partikel“-Bindungen, die offensichtlich nach der mechanischen Entlastung des Polymers nicht wieder aufgebaut werden konnten. Infolge können die dehnungsorientierten Segmente nicht mehr vollständig in den Ausgangszustand zurückkehren.
- Bezüglich der maximalen Dehnung bzw. der Orientierung der Molekülsegmente, wird bei etwa 18% Partikelgehalt ein Maximum erreicht. Wenn der SiO₂-Gehalt weiter erhöht wird, führt das unmittelbar dazu, dass die Probe letztendlich nicht mehr elastisch ist, sondern thermoplastisches Verhalten (bei 56% SiO₂) zeigt.
- Die Konformationsregularität im ungestreckten Zustand nimmt mit steigendem Partikelgehalt ab. Die anorganischen Partikel („*in-situ*“) dringen in die Polymermatrix ein, was zur Zerstörung der bereits gegebenen Ordnung führt. Während der Dehnung wurde dagegen keine Abhängigkeit der Zunahme der Konformationsregularität vom Partikelgehalt beobachtet. Nach der Entlastung der Versuchsfolien wurde eine irreversible dehnungsinduzierte Konformationsregularität festgestellt. Die Größe dieser bleibenden Konformationsregularität nimmt mit steigendem Partikelgehalt zu: die Kettensegmente werden während der Dehnung so verschoben, dass sie bei vollständiger Rückstellung nicht

mehr in den Ausgangszustand zurückkehren können. Je größer der SiO_2 Partikelgehalt ist desto größer sind diese permanenten Änderungen in Konformationsregularität nach der Rückstellung.

Im zweiten Abschnitt wurden PDMS-Proben der „Wacker Chemie AG“ untersucht. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden dieselben Absorptionsbanden herangezogen. Im Unterschied zu den PDMS-Proben aus Frankreich blieb der SiO_2 -Partikelgehalt der PDMS-Proben der „Wacker Chemie AG“ gleich (25%). Der Unterschied war, dass sie mit verschiedenen Mengen an Silikonöl als Weichmacher abgemischt wurden.

Folgende Erkenntnisse konnten aus den rheo-optischen Untersuchungen gewonnen werden:

- Die Spannung steigt generell für eine bestimmte Dehnung mit sinkender Temperatur an. Das erklärt sich mit der abnehmenden Molekülbeweglichkeit bei niedrigen Temperaturen.
- Mit steigendem Silikonölgehalt wurde ein deutlicher Spannungsabfall (bei einer bestimmten Dehnung) festgestellt. Allerdings gilt diese Aussage nur für die Messungen bei Temperaturen von $+50^\circ\text{C}$ bis -20°C . Das kann auf die Wirkung des Weichmachers zurückgeführt werden: die Makromoleküle können bei Dehnung in Anwesenheit einer niedermolekularen Substanz besser aneinander abgleiten als in deren Abwesenheit. Bei Temperaturen ab -20°C und tiefer stellte sich heraus, dass der steigende Silikonölgehalt eine Zunahme der Spannung hervorruft. Das deutet auf einen steigenden kristallinen Anteil der Proben hin. Die Anwesenheit des Silikonöls ermöglicht vermutlich eine bessere Anordnung der PDMS-Segmente in der Polymermatrix, was zur Bil-

dung größerer kristalliner Bereiche beiträgt und sich dann in höheren Spannungswerten bei der Dehnung widerspiegelt.

- Bei -40°C verlaufen die Spannungs-Dehnungs-Kurven von PDMS-Proben verschiedener Silikonölgehalte zwar unterschiedlich (verschiedene E-Module), erreichen allerdings nahezu gleiche maximale Werte bei höheren Dehnungen. Offensichtlich hat der Weichmacher bei dieser niedrigen Temperatur keinen Einfluss mehr auf die maximale Spannung, denn der Stockpunkt (Schmelztemperatur) des Silikonöls liegt bei ca. -40°C , also nahe an der Temperatur, bei der PDMS kristallisiert. Außerdem deutet die Spannungs-Dehnungskurve der Probe mit 8,8% Silikonöl zu Beginn der Messung darauf hin, dass diese PDMS-Probe bei -40°C mehr den Charakter eines Thermoplastes als eines Elastomers hat.
- Die Orientierungsfunktionswerte fallen mit steigendem Weichmachergehalt kontinuierlich ab. Das gilt für die Temperaturen bis zu -20°C und kann wieder durch die Weichmacherwirkung des Silikonöls erklärt werden. Ab -20°C verhält sich die Orientierungsfunktion allerdings absolut anders und außerdem unterschiedlich bei den Proben mit und ohne Silikonöl: bei der Probe ohne Weichmacherzugabe steigt die Orientierungsfunktion mit der Dehnung und fällt dann bei der Entlastung der Folie wieder ab; bei den Proben mit Silikonöl wurde festgestellt, dass die Orientierungsfunktion mit steigender Dehnung kleiner wird und bei Entlastung der Versuchsfolie wieder ansteigt. Dabei wurde ein Umwandlungspunkt bei ca. 100% Dehnung beobachtet. Die Umkehrung des Orientierungsfunktionsverhaltens fand praktisch unabhängig von

der Größe des Weichmachergehaltes statt. Die Orientierungsfunktion steigt nach der Inversion mit steigender Dehnung an. Das kann auf die bei niedrigen Temperaturen bei den Proben mit und ohne Weichmacherezusatz entstehenden Kristallen zurückgeführt werden: bei den Proben mit Silikonöl treten offensichtlich bevorzugt lamellare Strukturen auf, die bei der „kritischen“ Dehnung (ca. 100%) zerstört werden. Dabei tritt eine Umstrukturierung auf: fibrilläre Kristalle entstehen und als Folge ist bei zunehmender Verstreckung eine positive Orientierung zu beobachten. Das gilt bei -40 °C allerdings auch für die Probe ohne Zusatz von Silikonöl: die Orientierung nimmt bei steigender Dehnung ab und steigt bei Entspannung wieder bis zu dem Punkt an, an dem die Umstrukturierung des kristallinen Bereiches stattfindet. Die Erniedrigung der Temperatur (bis -40 °C) hat offensichtlich keinen deutlichen Einfluss auf diese „kritische“ Dehnung: die Umkehrung ereignet sich, wie auch bei -20 °C, bei ungefähr 100% Dehnung.

- Die Anfangskonformationsregularität steigt kontinuierlich mit sinkender Temperatur an. Bei 0 °C sind die ersten Hinweise auf die während der Dehnung entstehenden, geordneten Bereiche zu beobachten. Allerdings beschränkt sich dieser Effekt nur auf die Probe mit höchstem Weichmachergehalt. Anscheinend genügt diese Temperatur und die vorhandene Silikonölmenge um die Entstehung kristalliner Strukturen zu ermöglichen. Bei -20 °C und -40 °C wird das Ausmaß der Kristallinität größer in der Reihenfolge: 0% Silikonöl → 4,4% Silikonöl → 8,8% Silikonöl. Bei -40 °C sind die Kristalle verschiedener PDMS-Proben ungefähr gleich stabil: die kristallinen Bereiche werden während der Deh-

nung nicht zerstört, die Zunahme der Kristallinität wird durch die Dehnung induziert. Wenn die „kritische“ Dehnung (ca. 100%) erreicht wird, geht die Kristallinität zurück, was auf die oben erwähnte Umstrukturierung hinweist: die Lamellen werden zum Teil zerstört, was sich im Verlust an Kristallinität widerspiegelt. Die kristallinen Bereiche bei den Proben mit Weichmacherzusatz weisen bei -20 °C bessere Stabilität auf: bei der PDMS-Probe ohne Silikonöl wurden die zu Beginn der Messung vorhandenen kristallinen Bereiche bei der Verstreckung zuerst teilweise zerstört, danach nahm die Kristallinität wieder zu. Dies könnte durch die Entstehung lamellarer Kristallite bei der Abkühlung der PDMS-Folie erklärt werden. Sie werden bei der Dehnung teils zerstört bzw. in fibrilläre Kristallite umstrukturiert, was der Verlauf der Orientierungsfunktion ebenfalls bestätigt. Bei den Poly(dimethylsiloxanen), die Weichmacher enthalten, sind die zu Anfang der Messung unter dem Temperatureinfluss entstandenen lamellaren Kristalle wesentlich stabiler: das Wachstum von Kristallen wird durch die Dehnung vorangetrieben und geht während der Entspannung zurück. Nach dem Erreichen der „kritischen“ Dehnung (ca. 100%) wird das Wachstum der Kristalle abgebrochen und geht danach mit der Dehnung zurück: die Lamellen gehen in Fibrillen über.

- Die Frage, warum in den Spannungs-Dehnungs-Kurven dünner PDMS-Folien (ca. 25 µm) im Vergleich zu dickeren Folien (ab 500 µm) kein „Yield-Punkt“ beobachtet werden kann, konnte nicht geklärt werden.

3. Grundlagen

3.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarot(IR)-Spektroskopie ist eine wichtige Methode in der modernen instrumentellen Analytik, die auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich mit Materie beruht. Dabei werden die Molekülschwingungen und Molekülrotationen durch Absorption von Strahlung einer polychromatischen Strahlungsquelle angeregt.

Der Infrarotbereich erstreckt sich von 800 nm bis 10^6 nm oder in Wellenzahlen ausgedrückt von 12500 cm^{-1} bis 10 cm^{-1} (Abb. 3.1) ^{11-13,15,16}:

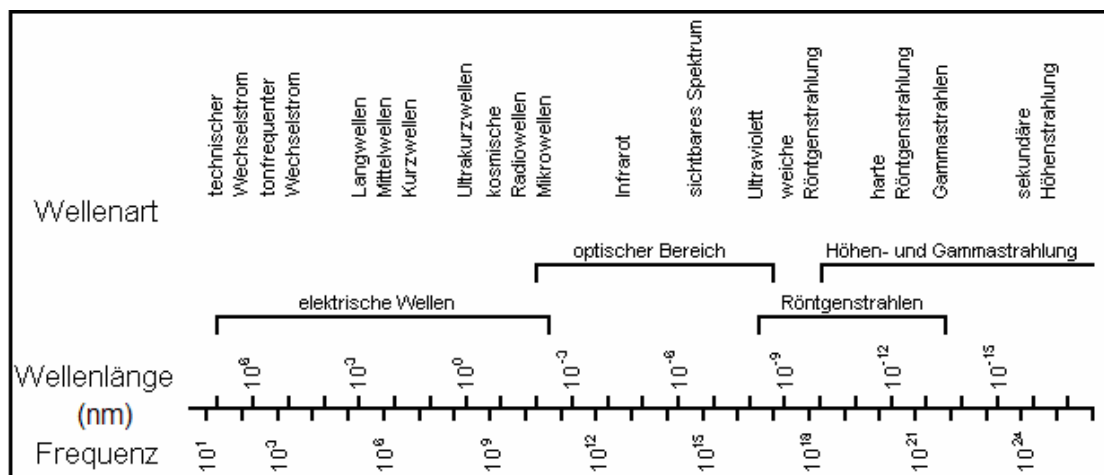


Abbildung 3.1: Elektromagnetisches Spektrum

Dabei werden folgende Bereiche definiert: ^{11-13,15,16}

- nahes Infrarot (NIR) 800 nm – 2500 nm (12500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1})
- mittleres Infrarot (MIR) 2,5 μm – 25 μm (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1})
- fernes Infrarot (FIR) 25 μm – 100 μm (400 cm^{-1} – 10 cm^{-1})

Im mittleren IR (MIR) und im nahen IR (NIR) Bereich werden die Moleküle gleichermaßen angeregt. Durch Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung kommt es zu Valenz- und Deformationsschwingungen der Moleküle. Bei einer Valenzschwingung wird die Bindungslänge und bei einer Deformationsschwingung der Bindungswinkel zwischen den Atomen eines Moleküls verändert. Abb. 3.2 stellt verschiedene Schwingungen der CH₂-Gruppe dar:

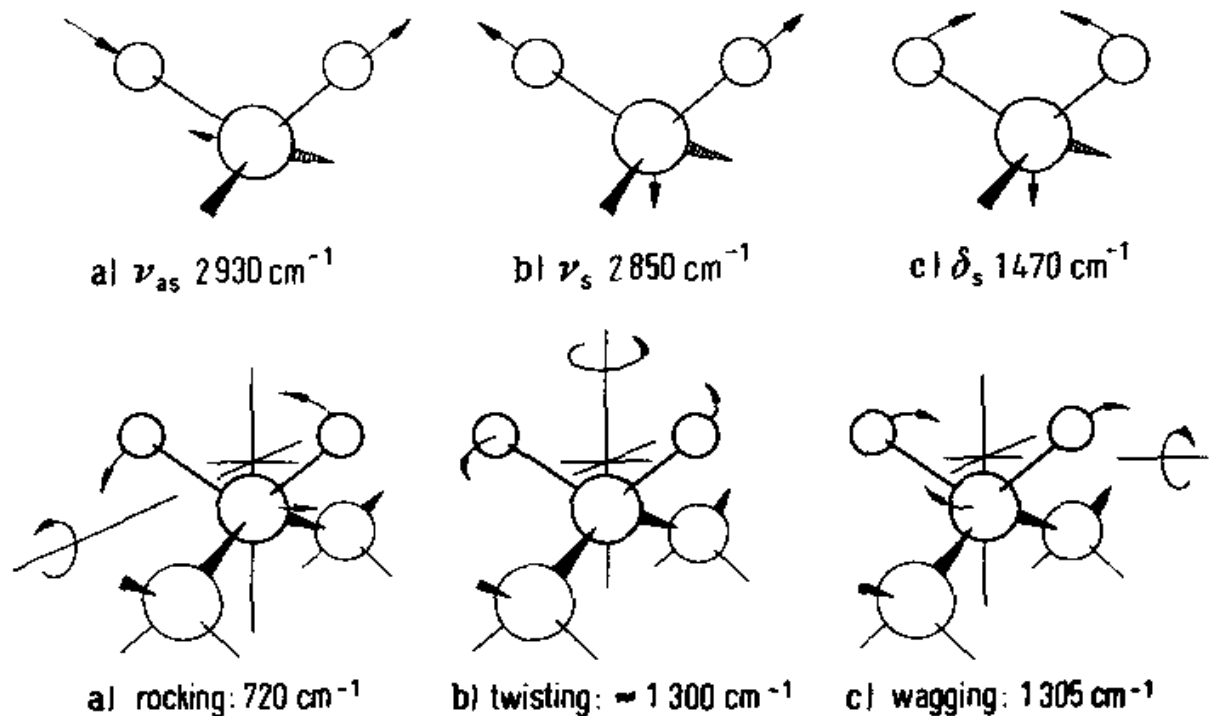


Abbildung 3.2: Valenz- und Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppe

Der wesentliche Unterschied der NIR-Spektroskopie zu MIR-Spektroskopie liegt in der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes. Im mittleren Infrarotbereich werden vorwiegend die Grundschwingungen angeregt. Im nahen Infrarot werden hauptsächlich Absorptionsbanden von Ober- und Kombinationsschwin-

gungen beobachtet, an denen neben Wasserstoff ein schweres Atom beteiligt ist (z.B. O-H, N-H, C-H). Diese Schwingungen haben aufgrund des Massenunterschiedes eine hohe mechanische Anharmonizität und treten erfahrungsgemäß im NIR-Bereich mit der größten Intensität auf. Kombinationsschwingungen werden durch gleichzeitige Anregung verschiedener Schwingungen benachbarter Atomgruppen erhalten. Hierbei entspricht die Summe der Frequenzen der Frequenz der Kombinationsschwingung. Oberschwingungen treten auf, wenn die eingestrahlte elektromagnetische Strahlung einen Schwingungszustand von $\Delta n = 2, 3, \dots$ anregt. Deren Auftreten wird mit der Anharmonizität erklärt, da die Übergänge von $2 \leftarrow 0, 3 \leftarrow 0$ usw. nach den quantenmechanischen Auswahlregeln des harmonischen Oszillators verboten sind. Bei Herleitung der Auswahlregeln aus den Wellenfunktionen für den anharmonischen Oszillator ergeben sich nur Näherungen und Werte für $\Delta n \neq 1$ sind erlaubt. Aufgrund der Anharmonizität entsprechen allerdings weder bei den Kombinations- noch bei den Oberschwingungen die Frequenzen den exakten Summen bzw. Vielfachen der Grundschrwingungen. Mit steigendem Δn verlieren die Absorptionsbanden aber an Intensität.^{11-13, 15, 16} Die Intensitäten der NIR-Banden sind also bedeutend geringer als die Banden im MIR-Bereich. Das NIR-Spektrum ist wegen der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten der Obertöne und Kombinationsschwingungen komplexer als ein MIR-Spektrum. Darüberhinaus ist eine Auswertung des Spektrums eines Substanzgemisches durch einen einfachen Spektrenvergleich in der Regel nicht möglich und es müssen chemometrische Methoden zur Lösung qualitativer und quantitativer Probleme herangezogen werden. Der Vorteil der geringen Intensitäten liegt in der Verwendung größerer Probenschichtdicken bzw. dem Einsatz

unverdünnter Proben^{13, 51}. Somit gestaltet sich die Probenvorbereitung bei der NIR-Spektroskopie wesentlich einfacher und die Vermessung von Feststoffen ist vergleichsweise unkompliziert. Auch der Einsatz von Lichtleiterfasern für die Informationsübertragung macht die Anwendung des Spektrometers bei einer Entfernung vom Messort von bis zu 100 m unproblematisch. Einige typische Schwingungen im NIR-Bereich sind in Tab. 3.1 dargestellt:

Tabelle 3.1: Einige typische Schwingungen im NIR-Bereich

Wellenzahl [cm^{-1}]	Wellenlänge [nm]	Schwingungstyp	
4250 – 4400	2400 – 2250	C-H	Kombination
4600 – 5300	2150 – 1850	O-H, N-H	Kombination
5600 – 6200	1800 – 1600	C-H	1. Oberschwingung
6300 – 7000	1600 – 1450	O-H, N-H	1. Oberschwingung
7050 – 7400	1400 – 1350	C-H	Kombination
8000 – 8800	1250 – 1150	C-H	2. Oberschwingung

3.1.1 ATR – Spektroskopie

ATR-Spektroskopie ist eine weitere, wichtige infrarotspektroskopische Methode, deren Anwendungsspektrum die Untersuchungen an Feststoffen, Flüssigkeiten und Polymeren umfasst. ATR steht für abgeschwächte Totalreflexion. Kernstück dieser Methode ist ein Prisma oder ein spezieller ATR-Kristall, in dem Mehrfachreflexionen möglich sind. Bei Totalreflexion bilden sich hinter der reflektierenden Grenzfläche im optisch dünneren Medium evaneszente Wellen aus. Diese haben etwa die Reichweite einer Wellenlänge. Wird nun eine Probe nahe an die Oberfläche des Reflexionselementes gebracht, kann

diese mit der evaneszenten Welle wechselwirken. Die im Reflexionskristall geführte Strahlung wird abgeschwächt^{12,13,15,95}. Die Funktionsweise eines ATR-Kristalls mit mehrfacher Reflexion ist in Abb. 3.3 dargestellt⁹⁵:

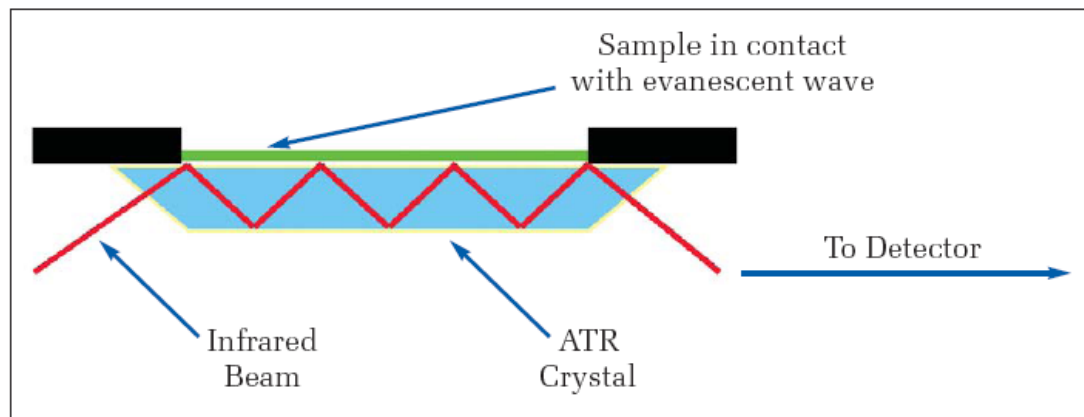


Abbildung 3.3: Funktionsweise eines ATR-Kristalls

Die festen und flüssigen Proben werden in das evaneszente Feld gebracht und die wellenlängenabhängige Absorption gemessen. Feste Proben werden dabei an die Oberfläche des Lichtwellenleiters angepresst, um ein möglichst hohes Messsignal zu erhalten. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit werden Lichtwellenleiter eingesetzt, in denen der Messstrahl mehrfach reflektiert wird (Abb. 3.3). Als Materialien für IR-Strahlung wählt man je nach Wellenzahlbereich meist ZnSe, Ge, KRS-5, Si, oder Diamant. Bei der Untersuchung von Proben muss die Brechzahl des eingesetzten ATR-Elementes hinreichend groß sein ($n_{\text{ATR-Kristall}} > n_{\text{Probe}}$), so dass beim Kontakt zwischen Medium und ATR-Element weiterhin die Bedingungen für Totalreflexion erfüllt sind.

Die Probenvorbereitung und die Reproduzierbarkeit der Spektren zeichnen diese Methode aus. Die Erfordernis zur Herstellung von KBr-Presslingen entfällt dadurch. Die Empfindlichkeit bei der ATR-Spektroskopie wird über die Eindringtiefe sowie die Anzahl der Reflexionen (Abb. 3.3) eingestellt.

3.1.2 FT-IR-Spektroskopie

Ein Interferometer stellt das wichtigste Bauelement eines FT-IR Spektrometers dar. Im Interferometer wird der von der Lichtquelle ausgesandte Strahl in zwei Teilstrahlen zerlegt, die zwei getrennte optische Wege zurücklegen und anschließend wieder interferieren. Danach interagiert der Strahl mit der Probe und gelangt schließlich auf den Detektor.

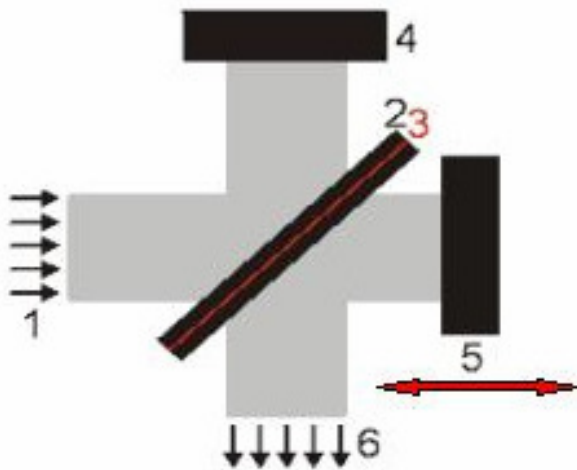


Abbildung 3.4: Optischer Aufbau eines Michelson-Interferometers

Abb. 3.4 stellt das Prinzip des Michelson-Interferometers dar ^{12,15}. Das einfallende, parallele Lichtbündel (1) wird an der aktiven Schicht (3) eines Strahlteilers (2) in zwei (am besten gleich intensive) Teile aufgespalten. Ein Teil reflektiert am Strahlteiler zu einem fest stehenden Spiegel (4) (in den Referenzarm des Interferometers). Der andere Teil wird zu einem bewegten Spiegel (5) (in den Messraum) durchgelassen. Beide Teile werden am jeweiligen Spiegel zum Strahlteiler zurück reflektiert, wiedervereinigt und in den Probenraum weitergeleitet (6). Entsprechend der Position des beweglichen Spiegels

weisen beide Teilbündel eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz auf. Die optische Wegdifferenz x zwischen den beiden Wegen ist variabel und der Detektor misst die auftreffende Strahlungsintensität I in Abhängigkeit von x . Das Ergebnis $I(x)$ für polychromatische Strahlung ist ein Interferogramm (Abb. 3.5). Das erhaltene Interferogramm wird anschließend anhand der Fourier-Transformation in ein Infrarotspektrum umgerechnet (Abb. 3.6).

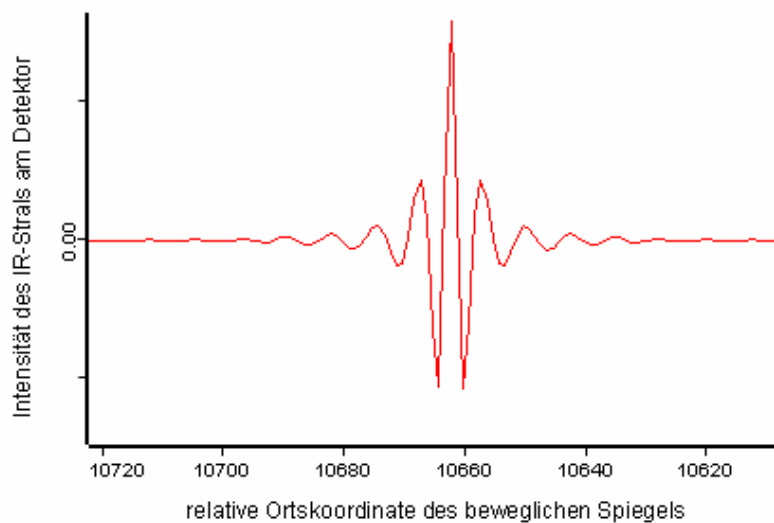


Abbildung 3.5: FT-IR-Interferogramm

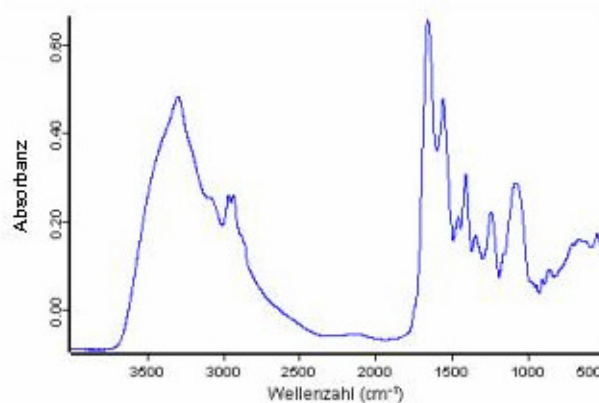


Abbildung 3.6: FT-IR-Absorbanzspektrum

3.1.3 Bildgebung mit der Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie

Die Bildgebung mit der FT-IR Spektroskopie (*engl.* FT-IR Imaging) ermöglicht die Untersuchung von Proben mit extrem hoher räumlicher Ortsauflösung^{96,109,112,113}. Mit dieser Technik können ausgewählte Probenareale mit einer Auflösung von ca. 5-10 μm in Transmission vermessen werden. Im ATR-Modus kann die Ortsauflösung sogar bis auf 1-2 μm erhöht werden⁹⁷. Der Aufbau eines FT-IR Imaging Systems ist in der Abb. 3.7 dargestellt⁹⁶.

Die Hauptbestandteile eines FT-IR Imaging Systems sind das Spektrometer und der **Focal Plane Array** (FPA) Detektor. Nachdem der IR Strahl das Interferometer verlassen hat, wird das Signal auf die zu untersuchende Probe geleitet und fokussiert. Dabei wird die Probe an einer bestimmten Fläche (z.B. 260 x 260 μm^2) durchstrahlt. Das besondere am Detektorsystem ist, dass es aus einer Anordnung vieler Detektoren (z.B. 64 x 64) besteht. Dadurch

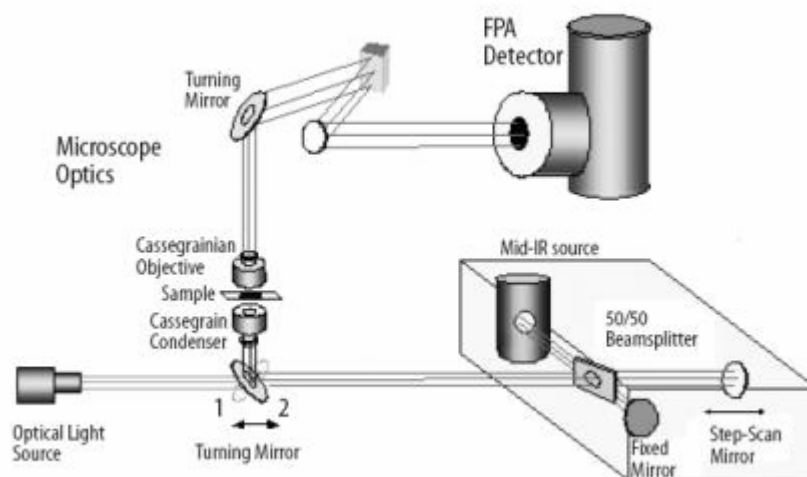


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines FT-IR-Imaging Spektrometers

FTIR Imaging

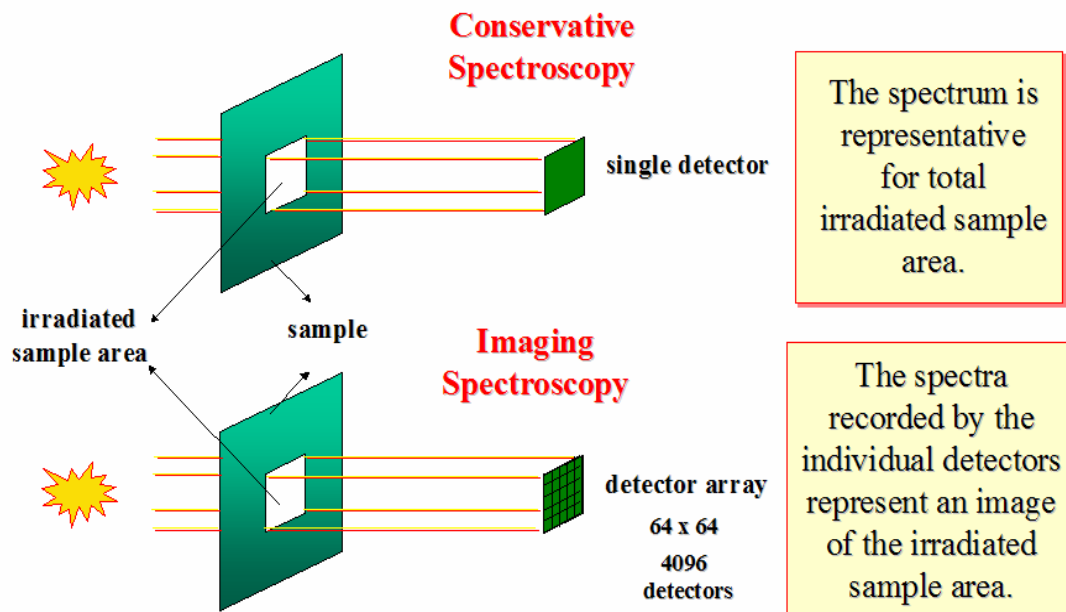


Abbildung 3.8: Das Prinzip der FT-IR-Bildgebung

The Spatial Resolution for FT-MIR Imaging

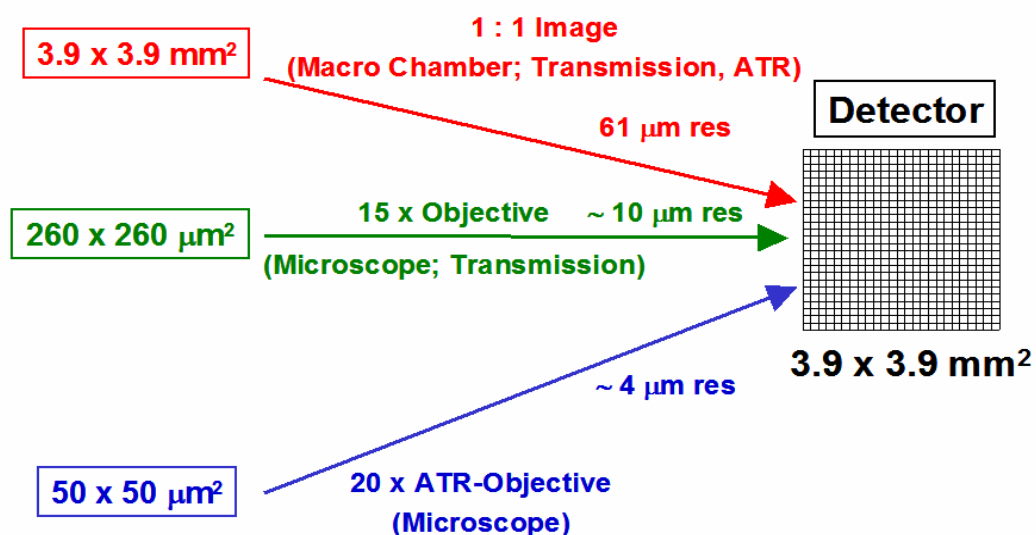


Abbildung 3.9: Die Auflösung bei FT-IR-Imaging

werden z.B. 4096 Spektren gleichzeitig aufgenommen, die ein „chemisches Bild“ der durchstrahlten Fläche darstellen. Die Abb. 3.8 und 3.9 zeigen den prinzipiellen Unterschied zwischen herkömmlicher FT-IR-Spektroskopie und FT-IR-Imaging sowie die lateralen Auflösungen für verschiedene Aufnahmetechniken⁹⁸. Die aufgenommenen Spektren werden anschließend ausgewertet. Dafür werden bestimmte Absorptionsbanden ausgewählt, integriert und die Ergebnisse werden meist, als 2D-Bilder dargestellt.

3.2 Infrarotdichroismus

Der Infrarot(IR)-Dichroismus bietet sich zur Strukturuntersuchung von anisotropen Polymeren an. Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde^{24,51,53,57,58,64,72}, können auch Poly(dimethylsiloxane) erfolgreich mit dieser Methode untersucht werden. Linear polarisiertes Licht wird von einer chemischen Struktureinheit absorbiert. Maximale Absorption tritt dann auf, wenn die Richtung des elektrischen Vektors der auftreffenden Strahlung parallel zur Richtung der Dipolmomentänderung während der Schwingung ist. Wird daher eine Polymerprobe, in der die Kettensegmente in Bezug auf die Molekülachse orientiert sind, mit polarisiertem Licht untersucht, so kann man die Orientierung der Kettensegmente in Bezug auf die gesamte Molekülkette charakterisieren⁹³. Bei einer Änderung der Richtung des elektrischen Vektors der einfallenden Strahlung werden bevorzugt die Atomgruppen beitragen, deren Übergangsmomente in dieser Richtung angeordnet sind. Das dichroitische Verhältnis **R** wird nach der Gl. 3.1 berechnet und definiert das Verhältnis der Intensität gemessen mit Strahlung, die parallel zu einer Vorzugsrichtung polarisiert ist, zur In-

tensität derselben Bande gemessen mit Strahlung, die senkrecht zu dieser Vorzugsrichtung polarisiert ist ³⁵:

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (3.1)$$

wobei A_{\parallel} und A_{\perp} die Werte der integralen oder Peak-Maximum-Intensitäten der entsprechenden Absorptionsbande sind.

Man spricht von π -Dichroismus, wenn die Bandenintensität bei parallel zur Vorzugsrichtung polarisierter Strahlung größer als bei senkrechter Polarisation ist, im umgekehrten Fall von σ -Dichroismus ^{99,100}.

Das dichroitische Verhältnis R muss über eine Orientierungsverteilungsfunktion berechnet werden ^{35,99,100}. Dazu wird die Orientierung aller Molekülketten durch eine Durchschnittsorientierung einer einzigen Kette auf einem Kegel mit dem Halbwinkel θ um die Streckrichtung und das zugehörige Übergangsmoment \vec{M} auf einem Kegel mit dem Halbwinkel α um die Polymerkettenachse dargestellt (Abb. 3.10):

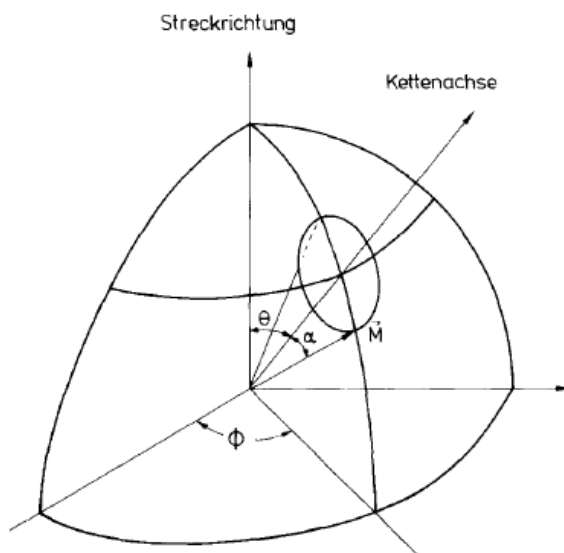


Abbildung 3.10: Orientierung einer Polymerkette bezüglich Der Streckrichtung; \vec{M} ist das Übergangsmoment der verwendeten Absorptionsbande.

Für den Grenzfall der völlig in Streckrichtung orientierten Kette wird θ Null, und man findet hierfür das dichroitische Verhältnis^{35,99,100}:

$$R_0 = 2 \cdot \cot^2 \alpha \quad (3.2)$$

In dieser Relation ist α der Übergangsmomentwinkel der untersuchten Struktureinheit. Zur Berechnung der Realorientierung führt Fraser¹⁰¹ den Faktor f ein, der zu der Orientierungsfunktion führt:

$$f = \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \cdot \frac{R - 1}{R + 2} \quad (3.3)$$

wobei R das experimentell bestimmte dichroitische Verhältnis ist.

Für eine perfekte senkrechte oder parallele Orientierung nimmt Gl. 3.3 die folgenden Formen an:

$$f_{\perp} = -2 \cdot \frac{R - 1}{R + 2} \quad (3.4a)$$

$$f_{\parallel} = \frac{R - 1}{R + 2} \quad (3.4b)$$

Um Änderungen der Kristallinität oder Konformationsregularität verfolgen zu können wird die Strukturabsorbanz A_0 berechnet^{45,88,89,51}:

$$A_0 = \frac{A_{\parallel} + 2 \cdot A_{\perp}}{3}, \quad (3.5)$$

wo A_{\parallel} und A_{\perp} die Werte für die Intensitäten der entsprechenden Absorptionsbande darstellen. Dadurch wird der Effekt der Orientierung in einer anisotropen Probe eliminiert. Um die Änderungen der Schichtdicke der Probenfolie während der mechanischen Messungen zu kompensieren wird das Bandenverhältnis $A_{0\text{krist}}/A_{0\text{ref}}$ herangezogen. Dabei steht $A_{0\text{krist}}$ für die Strukturabsorbanz der Absorptionsbande, die charakteristisch für die kristallinen Bereiche oder Konformationsregularität ist. Dagegen steht $A_{0\text{ref}}$ für die Strukturabsor-

banz einer Bande, die von den Änderungen der Konformationsregularität des Polymers nicht beeinflusst wird.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl. **Atomic Force Microscopy**(AFM)*) ist eine weit verbreitete Methode, um die Topographie von Oberflächen durch „Abtasten“ abzubilden ^{110,111}. Während der Messung wird eine an einer mikroskopisch kleinen Blattfeder – dem so genannten Cantilever – befestigte Nadel zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe geführt. Dieser Vorgang wird als Scannen (*engl. **'to scan'***: rastern, abtasten) bezeichnet. Durch die Oberflächenstruktur der Probe biegt sich dabei die Blattfeder positionsabhängig unterschiedlich weit¹⁰⁶. Diese Verbiegung bzw. Auslenkung der Spitze kann mit kapazitiven oder typischerweise optischen Sensoren (siehe unten) gemessen werden und ist ein Maß für die zwischen der Spitze und der Oberfläche wirkenden atomaren Kräfte. Durch das punktweise Aufzeichnen der Auslenkungen bzw. Kräfte lässt sich wie bei einem Digitalfoto eine Abbildung der Probenoberfläche erzeugen. Die mögliche Auflösung des Bildes wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Nadelspitze bestimmt; er beträgt in der Regel 10-20 nm, was je nach Rauigkeit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1-10 nm erlaubt¹⁰⁶. Dies reicht aus, um im Idealfall sogar einzelne Atome abbilden zu können.

Eine Messspitze (*engl. **tip***), die sich auf einem elastisch biegsamen Hebelarm (*engl. **cantilever***) befindet, wird als Messsonde (*engl. **probe***) in geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt. Ein piezoelektrischer Scanner

bewegt hierfür entweder die Spitze über die Probe oder die Probe unter der feststehenden Spitze. Die Verbiegungen des Hebelarms, hervorgerufen durch Kräfte zwischen Probe (*engl. **sample***) und Spitze, werden hochaufgelöst gemessen, indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet wird und der reflektierte Strahl mit einem Photodetektor aufgefangen wird (Abb. 3.11). Die Verbiegungen des Hebelarms geben Aufschluss über die Oberflächeneigenschaften der Probe.

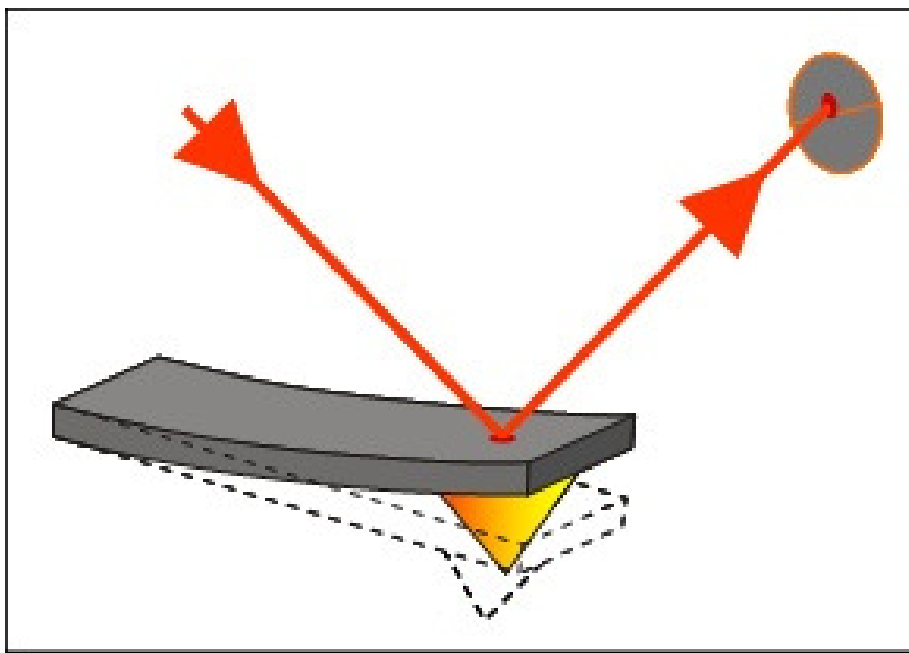


Abbildung 3.11: Cantilever und Laserstrahl, der die Cantileverspitzenlage kontrolliert

Das Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden. In allen Kontakt-Messmethoden steht die Messspitze in direktem mechanischem Kontakt zur Probenoberfläche. Da sich die Orbitale der Atome in der Spitze und an der Probenoberfläche nicht überdecken können (Pauli-Prinzip) entstehen starke abstoßende Kräfte:

- ungeregelt: Der **Constant Height Mode** (*engl.* für: konstante Höhe) ist die älteste Messmethode des Rasterkraftmikroskops, da hierbei an die Regelungstechnik nur sehr geringe Anforderungen gestellt sind. Beim Abrastern der Probe verbiegt sich die Abtastnadel entsprechend der Struktur der Oberfläche. Da dadurch umso größere Kräfte auftreten, je größer die Unebenheiten auf der Oberfläche sind, eignet sich diese Methode vor allen Dingen für sehr glatte und harte Oberflächen, wie Spaltflächen von Kristallen. Da keine Regelung senkrecht zur Probenoberfläche erfolgen muss, können bei dieser Methode relativ hohe Messgeschwindigkeiten von bis zu über 10 Zeilen pro Sekunde erreicht werden. Die gesamte Information über die Topografie der Oberfläche ist im Auslenkungssignal der Blattfeder enthalten.
- im **Constant Force Mode** (*engl.* für: konstante Kraft) wird dagegen der Aufhängungspunkt der Blattfeder mit Hilfe eines Piezostellelements so gesteuert, dass die Auslenkung des Cantilevers und damit die Kraft zwischen Spitze und Probe möglichst gleich bleibt. Um das zu erreichen, wird das Auslenkungssignal der Blattfeder als Regelgröße in einen Regelkreis eingespeist, der die Bewegung der Blattfederaufhängung bestimmt. Da Regelkreise nur eine endliche Geschwindigkeit aufweisen ist diese Messmethode auf niedrigere Geschwindigkeiten begrenzt. Mit heute handelsüblichen Rasterkraftmikroskopen ist derzeit eine maximale Messgeschwindigkeit von etwa 3 bis 4 Zeilen pro Sekunde möglich. Obwohl durch die Regelung die auf die Oberfläche ausgeübten Kräfte reduziert werden, bleibt trotzdem eine Restbelastung für die Oberfläche übrig. Die Information über die Topographie der

Oberfläche ist zum Teil im Regelsignal des Piezostellelements enthalten, zum Teil im Auslenkungssignal der Blattfeder.

Der intermittierende Modus (*engl.: **intermittent contact mode***, bei Digital Instruments **tapping mode™** genannt) ist eine weitere interessante Methode der Rasterkraftmikroskopie. In diesem Fall wird die Anregung extern bei einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz des Federbalkens vorgenommen. Wechselwirkungskräfte zwischen der Spitze des Federbalkens und der Probenoberfläche verändern die Resonanzfrequenz des Systems, wodurch sich die Schwingungsamplitude und die Phase (zwischen Anregung und Schwingung) ändern¹⁰⁴. Meistens wird die Schwingungsamplitude als Regelsignal beim Abrastern der Probe genutzt, d. h. ein Regelkreis versucht die Amplitude konstant zu halten, indem der Abstand, und somit die Kraftwechselwirkung, zwischen Balkenspitze und Probe angepasst wird. Dieser Modus wird üblicherweise bei Messungen unter Umgebungsbedingungen oder auch in Flüssigkeiten genutzt und hat dadurch weite Verbreitung gefunden¹⁰⁶.

Bei der AFM werden verschiedene Wechselwirkungskräfte (Bindungs-, Abstossungs-, Van der Waals) gemessen. Dabei können die Untersuchungen sogar in flüssiger Phase durchgeführt werden. Von großer Bedeutung ist die Anwendung bei den Untersuchungen von dielektrischen Oberflächen.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (*engl. **Scanning Electron Microscopy (SEM)***) wird hauptsächlich zur Betrachtung von Oberflächenformen räumlich strukturierter Objekte eingesetzt¹⁰⁷. Der nutzbare Vergrößerungsbereich

reicht bis zu 100000x. Das Rasterelektronenmikroskop arbeitet anstelle von Licht mit Elektronen zur Bilderzeugung. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Objekt erzeugt eine Reihe von Signalen, die mit Detektoren aufgefangen und elektronisch zu Abbildungen (Topographie der Oberfläche) und Spektren (chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche) verarbeitet werden. Es ist eine Bildauflösung von wenigen Nanometern erreichbar. Da sich die Probe durch die Absorption der Elektronen bzw. durch die Abgabe von Sekundärelektronen aufladen kann, ist das Rasterelektronenmikroskop in der Regel nur für leitfähige Proben benutzbar. Nichtleitende Proben können jedoch durch Aufdampfen einer dünnen, leitfähigen Schicht (Gold) auch für den Einsatz im Rasterelektronenmikroskop präpariert werden ^{107,108}.

Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle (sogenannte Glühkathode) erzeugt. Danach werden die Elektronen in einem elektrischen Feld mit einer typischen Spannung bis zu 30 kV beschleunigt ¹⁰⁶. Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der Abrasterung der Objektoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls. Der komplette Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt auf dem Objekt fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts geben. Die Intensität des Signals wird ausgewertet. In den Abb. 3.12 und 3.13 sind die Funktion eines Rasterelektronenmikroskops und die Signale, die im REM entstehen und genutzt werden, dargestellt. Der Primärelektronenstrahl wird nun wie bei einem Fernseher zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt

(Rastern), während das Signal in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron auf dem Bildschirm dargestellt wird. Sind alle Zeilen des Bildes abgetastet, fängt das Rastern wieder am oberen Bildrand an und ein neues Bild wird erzeugt.

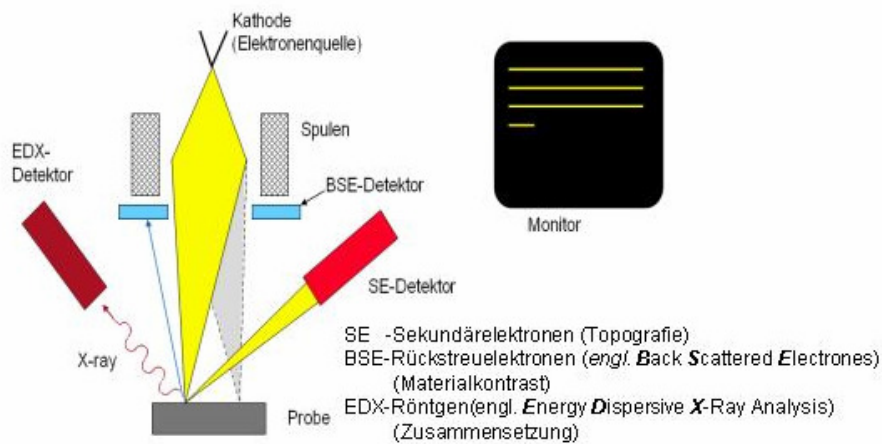


Abbildung 3.12: Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX)

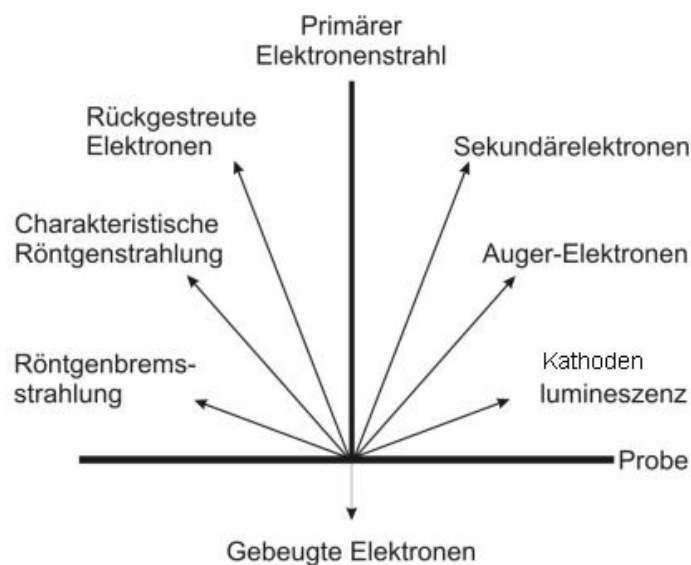


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Signale, die im REM entstehen und genutzt werden

Die meistgenutzte Informationsquelle sind die von den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts erzeugten Sekundärelektronen (SE)¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Sie haben eine Energie von einigen eV und können von einem Everhart-Thornley-Detektor registriert werden. Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden somit die Topografie des Objektes ab¹⁰⁷.

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche wird im REM häufig die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt. Diese entsteht, wenn ein Elektron des Elektronenstrahls im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt. Diese Lücke wird sofort von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Die dadurch entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das Atom, also das Element¹⁰⁶.

Mittels geeigneter Detektoren können die Energien, deren Intensität charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente sind, aufgenommen werden und so direkt auf das Element geschlossen werden. Die gängige Methode am REM ist die "Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse" ("**E**nergy **D**ispersive **X**-Ray Analysis" **EDX**), dabei wird die Energie des Röntgenquants ausgewertet^{107,108}.

Die Probe muss vakuumstabil sein, da die Untersuchung im Hochvakuum bzw. beim ESEM in einem leichten Vakuum stattfindet. Ein großes Problem stellen Aufladungseffekte bei der Untersuchung von Isolatoren dar. Ist die Energie der Elektronen zu niedrig, werden nur sehr wenige Sekundär-

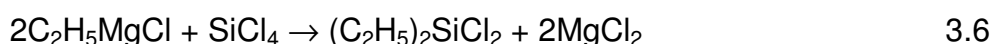
elektronen abgestrahlt und die Probe lädt sich lokal negativ auf. Ist der Primärstrahl zu stark, können sich Teile der Oberfläche positiv aufladen. Um diese Effekte zu vermeiden, kann man die Isolatoren mit einer sehr dünnen Edelmetallschicht, z.B. Gold, Platin, Platin/Palladium-Mischungen beschichten¹⁰⁸.

3.5 Poly(dimethylsiloxan)

3.5.1 Herstellung und Eigenschaften von Poly(dimethylsiloxanen)

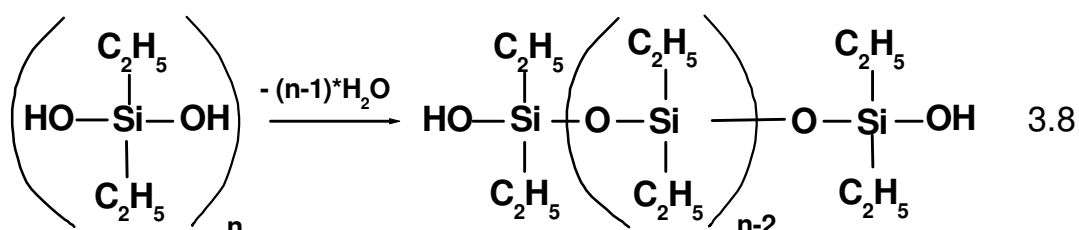
Die Silikonchemie gehört zu den sich rasch entwickelnden Chemiebranchen, denn das Anwendungsgebiet aufgrund der hervorragenden Eigenschaften, wie Wärmebeständigkeit, Elastizität, Beständigkeit gegen chemische Reagenzien usw. ist riesig groß. Die Chemie der Silikone ist vielseitig und umfangreich und umfasst elementares Silizium eine Vielzahl siliziumorganischer Verbindungen.

Von besonderem Interesse sind Poly(organo)siloxane, die seit dem Anfang des letzten Jahrhunderts sehr intensiv entwickelt wurden. Starke Impulse erhielt die Forschung auf diesem Gebiet 1904 durch die Anwendung der Grignard-Reaktion (Gl. 3.6) für siliziumorganische Synthesen (Arbeiten von Kipping und, fast gleichzeitig, Diltthey)^{14,102}:



Nachdem nun nur teilweise alkylsubstituierte, sonst aber mit funktionellen, hydrolysierbaren Gruppen ausgestattete Silane zugänglich waren, stand Kipping der Weg zu den Silanolen offen. Er entdeckte das Prinzip der intermolekularen Kondensation von Silantriolen zu Polysiloxanen und erkannte damit die wesentlichen Unterschiede zwischen der Siliziumchemie und der klassischen organischen Chemie. Merkwürdigerweise ist Kipping jedoch an den Polymerphänomenen, die ihm begegneten, vorübergegangen. Kurze Zeit darauf änderte sich dieser Aspekt vollständig, da die Eigenart der Siliziumpolymere von der Industrie erkannt wurde. Während des zweiten Weltkrieges hat die Silikonbranche den nächsten großen Schub bekommen. Die intensive Beschäftigung mit den Silikonen hatte zur Folge, dass gleichzeitig dem gesamten Gebiet der Organosilizium-Verbindungen verstärkte wissenschaftliche Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

Wie bereits oben erwähnt, ist das meist angewandte Verfahren der Herstellung von Poly(organosiloxanen) die Hydrolyse von Halogensilanen und anschließende Nachkondensation von Silanolen (Gl. 3.7 und 3.8)^{14,102}:



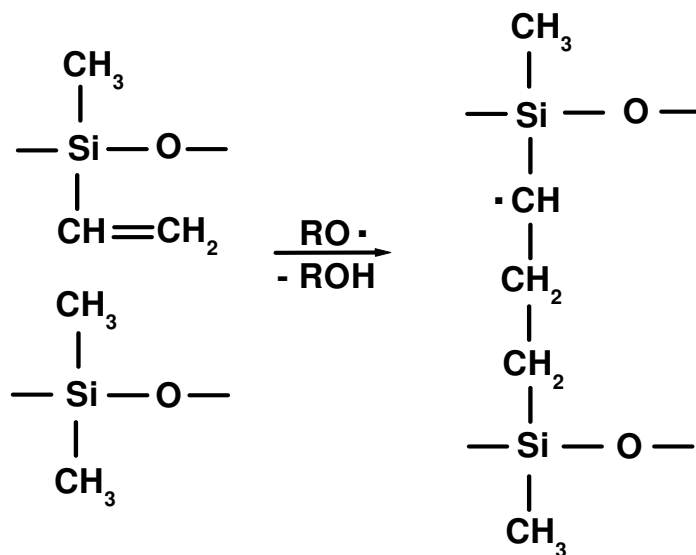
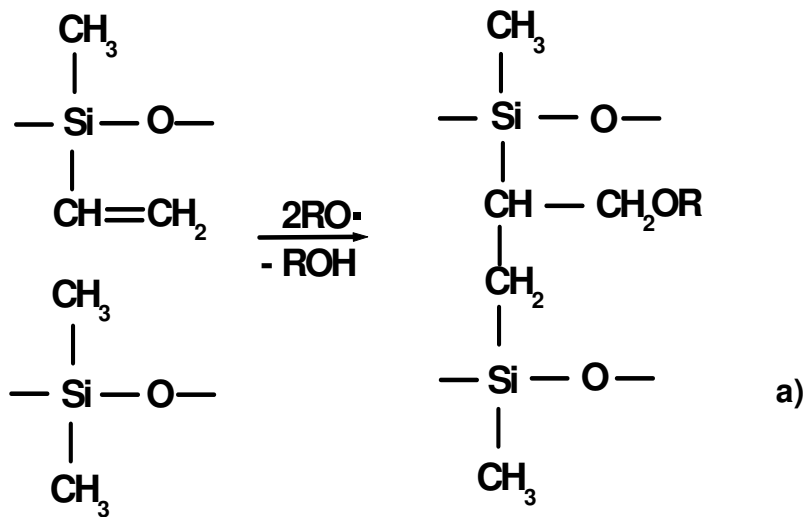
Es gibt auch andere, nichthydrolytische Verfahren, bei denen die Siloxanbindung entsteht. In der Tab. 3.2 sind einige Syntheseverfahren zusammengestellt ^{14, 102}.

Tabelle 3.2: Nichthydrolytische Reaktionen, die zur Bildung von Siloxanbindungen führen.

Reaktionspartner	Endprodukte
$\equiv \text{Si} - \text{X} + \text{RO} - \text{Si} \equiv \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{RX}$
$2 \equiv \text{Si} - \text{X} + \text{ROH} + \text{R}'\text{COOH} \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + 2\text{HX} + \text{R}'\text{COOR}$
$\equiv \text{Si} - \text{X} + \text{RCOO} - \text{Si} \equiv \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{RCOX}$
$\equiv \text{Si} - \text{H} + \text{HO} - \text{Si} \equiv \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{H}_2$
$2 \equiv \text{Si} - \text{OR} + 2\text{R}'\text{COOH} \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + 2\text{R}'\text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$
$2 \equiv \text{Si} - \text{OR} + 2\text{HX} \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + 2\text{RX} + \text{H}_2\text{O}$
$\equiv \text{Si} - \text{NH}_2 + \text{HO} - \text{Si} \equiv \rightarrow$	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{NH}_3$

Nichtvernetzte Polysiloxane sind je nach der Größe der Molekularmasse hochviskose, zähflüssige Substanzen. In der Praxis finden aber auch vernetzte Polymere sehr breite Anwendungen. Die Vernetzungsreaktionen sind die Grundlage der Vulkanisation von Silikonkautschuk. Sie lassen sich in der Wärme z.B. mit peroxydischen Katalysatoren oder schon bei niedrigen Temperaturen mit Hilfe energetischer Strahlung herbeiführen. Außerdem hat Kaltvulkanisation mit chemischen Mitteln erhebliches Interesse gefunden. In den Abb. 3.16a bzw. 3.16b ist der mögliche Ablauf der Vernetzungsreaktion wiedergegeben ^{14,102}. Je nach Vernetzungsgrad haben die Polymere unterschied-

liche Eigenschaften. Durch schwache Vernetzung von Ketten wird zunächst die Viskosität des flüssigen Siloxans gesteigert. Wird ein PDMS stärker vernetzt, so kommt es in den Bereich weicher, harzartiger Silikone, die mit zunehmendem Vernetzungsgrad härter werden.



b)

Abbildung 3.16: a) Mechanismus peroxydisch katalysierter Vernetzung von Siloxanen

3.5.2 Verstärkung von Poly(dimethylsiloxanen)

Die Einsatzgebiete von Poly(dimethylsiloxanen) sind enorm vielseitig. Allerdings wird nur in seltenen Fällen reines PDMS verwendet, denn die mechanischen Eigenschaften müssen je nach Anforderung beträchtlich verbessert werden. Unterschiedliche Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Vulkanisationschemikalien oder Füllstoffe, werden beigemischt. Dabei spielen die Füllstoffe eine große Rolle ⁹⁰. Die Füllstoffe können in inaktive und aktive aufgeteilt werden. Die inaktiven Stoffe „verdünnen“ das Polymer nur und dienen dadurch nur der Wirtschaftlichkeit bzw. machen den Preis attraktiver. Die aktiven Füllstoffe erfüllen dagegen einen ganz anderen Zweck: sie verstärken das Polymernetzwerk, d.h. sie verbessern die Reißfestigkeit, maximale Dehnung, Verschleißfestigkeit und erhöhen den Elastizitätsmodul ^{18,47,86}. In der Silikonindustrie kommen sowohl unterschiedliche Verfahren als auch verschiedene Füllstoffe zum Einsatz: die Partikeln können z.B. dem Polymer beigemischt werden oder sie werden im Polymer „*in-situ*“ hergestellt. Als Füllstoffe finden in der Natur vorkommende Minerale wie Bentonit (enthält SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , FeO , MgO und H_2O), Smektit ($\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) oder Montmorillonit ($(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) breite Anwendung. Auch durch den Einsatz von künstlich erzeugten Füllstoffen wie pyrogen gewonnener Kieselsäure oder gefällter Kieselsäure wird sehr hohe Verstärkungswirkung erreicht ¹⁰².

In einer Arbeit ³³ veröffentlichten McCarthy et al. ihre Forschungsergebnisse bezüglich des Einflusses der Füllstoffnatur. Es wurde gezeigt, dass SiO_2 -Partikeln den Vergleich mit TiO_2 -Partikeln eindeutig gewinnen: sie sind kleiner,

haben meistens kugelförmige Struktur und sind besser und leichter in der Polymermatrix zu verteilen. Zudem sind die TiO_2 -Partikeln anscheinend porös. Als Konsequenz der Unterschiede zwischen den TiO_2 -Partikeln und SiO_2 -Partikeln ergaben sich dramatische Verschiedenheiten in den mechanischen Eigenschaften: PDMS mit SiO_2 -Partikeln liefert einen höheren E-Modul und ein höheres Spannungsniveau als Poly(dimethylsiloxane) mit TiO_2 -Partikeln. Bokobza ⁷⁹ untersuchte den Einfluss der Partikelform und bewies anhand der Daten aus Quellungsmessungen, dass bessere Ergebnisse mit faserartigen SiO_2 -Partikeln im Vergleich zu sphärischen erreicht wurden. Das geht auf die Anisotropie des Verstärkungsmechanismus zurück, denn die kugelförmigen Partikeln gehen Bindungen mit PDMS-Ketten in allen Richtungen, die faserförmigen dagegen nur in einer bevorzugten Richtung ein. Das verstärkt die Polymermatrix zwar nur anisotrop, der Effekt ist aber sehr groß, weil die faserförmigen Füllpartikeln auf die Polymerketten einen ordnenden Einfluss haben. Mark ⁸ erwähnte ebenfalls, dass nichtsphärische Partikeln ordnend bzw. orientierend auf die Polymerstruktur wirken. Bokobza ^{6,1} und Clement ² berichteten, dass die unbehandelten SiO_2 -Partikeln im Vergleich zu behandelten eine bessere Verstärkung gewährleisten. Das kann offensichtlich auf die größere Oberfläche bei den unbehandelten Partikeln zurückgeführt werden. Krause ⁹⁰ und Ziegler ⁹² berichteten außerdem, dass die aus pyrogener Kieselsäure erstellten Partikeln weniger zur Agglomeration neigen als die, die aus gefällter Kieselsäure hergestellt sind, denn die Zahl der OH-Gruppen ist im ersten Fall kleiner, was letztendlich weniger zur Agglomeration der Partikeln (Wasserstoffbrückenbindung) beiträgt ¹¹⁵.

Wang et al.⁴⁴ veröffentlichten die Untersuchungen an den mit Montmorillonit angereicherten PDMS-Proben. Sie zeigten, dass organisch modifizierter Montmorillonit sich gut in 50-nm dicken Schichten abblättern und anschließend in der PDMS-Matrix dispergieren lässt. Die PDMS-Proben weisen hervorragende mechanische Eigenschaften, die nahezu genauso gut sind, wie die bei den Proben, die konventionell mit pyrogener Kieselsäure angereichert sind. Außerdem soll diese Methode im industriellen Maßstab kostengünstig sein. Bokobza^{23,68} zeigte, dass die mit Meerschaumpartikeln („Sepiolite“, $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) angereicherten PDMS-Proben dank Wasserstoffbrückenbindungen bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als Poly(dimethylsiloxane) in denen diese starken „Polymer-Partikel“ Wechselwirkungen nicht vorhanden sind. Sie wies die Wechselwirkung zwischen Sepiolit-Partikeln und PDMS durch die Beobachtung einer Bandenverschiebung in den FT-IR-Spektren von Sepiolit nach dem Beimischen von PDMS nach. Schmidt et al.⁷⁵ postulierten, dass eine sehr gute Verstärkung der PDMS-Matrix schon bei kleinen Mengen des Füllstoffes erreicht werden kann, wenn die Füllstoffpartikeln Nanogröße aufweisen. Das Ziel dabei ist, die Agglomeration von Partikeln zu vermeiden, denn die macht die durch die Zumischung der Partikeln entstehenden Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wieder zunichte. Außerdem befassten sie sich mit der Modifikation der Siloxanketten und der Füllstoffpartikeln um die Verträglichkeit zwischen den organischen und anorganischen Komponenten zu verbessern. Ferner wurde der Einfluss von anderen Faktoren, wie Länge der Prepolymere und die Konzentration des „chain extenders“ diskutiert. Das Problem der Kompatibilität zwischen dem Füllstoff und dem Polymer sind auch Bokobza et al.⁷⁷ angegangen. Sie modi-

fizierten die Füllstoffpartikeln, die danach organophil wurden und dadurch besser eine Bindung mit den PDMS-Molekülen eingehen konnten. Weiterhin wurden die Vorteile von Nanopartikeln im Vergleich zu größeren Füllstoffteilchen präsentiert: eine ähnliche Verstärkung von Naturkautschuk kann entweder mit 50% Ruß oder mit nur 10% „carbon nanotubes“ erreicht werden. Ma et al.³ stellten ein Mischverfahren vor, wodurch ein Polydimethylsiloxan mit Montmorillonit-Partikeln angereichert wurde. Sie wiesen auf die besseren mechanischen Eigenschaften und die höhere Thermostabilität der mit (nano) SiO₂-Partikeln angereicherten PDMS-Proben hin. Zudem erreichten sie einen sehr hohen Verstärkungsgrad bereits bei 2% SiO₂-Partikelgehalt, was das Verfahren wirtschaftlich sehr attraktiv macht. Zeng et al.⁵² akzentuierten, dass die Anreicherung von PDMS mit SiO₂-Partikeln (Montmorillonit) eine beträchtliche Verbesserung der Eigenschaften durch Erzeugung von Nanoschichten in der Polymermatrix mit sich bringt. Außerdem ist das eine kostengünstige Anreicherungsverfahren.

Sohoni et al.⁶⁵ untersuchten die thermische Stabilität von Poly(dimethylsiloxanen). Dabei stellte sich heraus, dass PDMS ohne SiO₂-Partikeln thermisch stabiler sind als mit Füllstoffpartikeln. Wenn allerdings die Molekülketten des Polymers OH-Gruppen enthalten, dann zeichnet sich solch ein Polymer durch höhere thermische Stabilität aus. Das beruht auf den zwischen den SiO₂-Partikeln und OH-Gruppen der Makromoleküle vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen¹¹⁵. Wenn aber die Konzentration der OH-Gruppen im Polymernetzwerk zu groß ist, dann entsteht H₂O beim Erhitzen und das führt wiederum zur Hydrolyse und Zerstörung des Polymers.

Mark ⁶⁷ stellte anhand einer Monte-Carlo Computersimulation das verstärkte Polymernetzwerk so dar, dass die in der Polymermatrix verteilten SiO₂-Partikeln ein kubisches Gitter bilden. Die Makromolekülen in einem derartigen Netzwerk sind entweder an SiO₂-Partikeln gebunden oder sie sind frei. Dabei werden bei kleinen Dehnungen keine Unterschiede zwischen den beiden Fällen gesehen, bei großen mechanischen Beanspruchungen erreicht die maximale Dehnung dagegen viel höhere Werte nur dann, wenn die Kettenmoleküle an Füllpartikeln angedockt sind.

McCarthy et al.^{43,33} untersuchten weitere Möglichkeiten PDMS mit verstärkend wirkenden Partikeln „*in-situ*“ anzureichern. Die Idee war, ein Polymer herzustellen, in dem die Partikeln gleich groß sind und maximal gleichmäßig in der Elastomermatrix verteilt sind. Sie führten die Anreicherung an SiO₂-Partikeln simultan mit der Entstehung des PDMS-Netzwerkes durch. Alternativ vernetzten sie zuerst die PDMS-Kettenmoleküle und danach haben sie das Polymer mit Tetraethoxysilan angequollen. Außerdem versuchten sie die Hydrolyse und anschließende Kondensation in sauren und basischen Umgebungen durchzuführen. Nach den mechanischen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die bei der basischen Katalyse entstehenden Partikeln größer sind als die, die bei einer säurekatalysierten Reaktion entstehen. Außerdem bilden die kleineren SiO₂-Partikeln ein Netzwerk. Das beeinträchtigt die maximale Dehnung, die Reißfestigkeit und den Elastizitätsmodul, denn das gebildete anorganische Netzwerk weist eine beträchtliche Steifigkeit auf. Ähnliche Ergebnisse erhielten Mark et al.^{19,46}. Sie bestätigten ebenfalls die Entstehung eines SiO₂-Netzwerkes im „*in-situ*“-Verfahren, falls die Katalyse in saurer Umgebung stattfindet. Weiterhin stellten sie anhand von TEM-Daten (*engl.*

Transmission Electron Microscopy (TEM) oder Transmissionselektronenmikroskopie) die Abhängigkeit des E-Moduls und der maximalen Dehnung von der Partikelgröße fest: je größer die Partikeln sind, desto kleiner sind der E-Modul und die maximale Dehnung (bei gleichem SiO₂-Gehalt). Der Grund dafür ist die größere Oberfläche bei den kleineren Partikeln. Allerdings spielt nicht nur die Partikelgröße eine wichtige Rolle, sondern auch die gleich- oder ungleichmäßige Verteilung von Füllpartikeln in der Polymermatrix: die PDMS-Proben mit größeren, aber zugleich besser verteilten SiO₂-Partikeln weisen eindeutig bessere mechanische Eigenschaften auf. Es wurde auch gezeigt, dass je größer die Partikeln sind, desto größer ist die maximale Dehnung. Die Größe des E-Moduls geht aber deutlich zurück, wenn die Partikeln ebenfalls an Größe zunehmen. Mark et al.²⁹ probierten verschiedene Silane als Lieferanten von SiO₂-Partikeln aus. Dabei deckten sie auf, dass die besten Ergebnisse mit TEOS (**TetraEthOxySilan**) zu erzielen sind. Burnside et al.²⁰ und Bokobza et al.⁸³ beobachteten die bessere Verstärkung der Struktur der PDMS-Proben mit „*in-situ*“ angereicherten SiO₂-Partikeln und erklärten das durch das Zustandekommen der Wasserstoffbrückenbindungen¹¹⁵ zwischen den an den Polymerketten vorhandenen OH-Gruppen und den SiO₂-Partikeln. Bokobza^{23,79} verglich in ihrer Arbeit Poly(dimethylsiloxane), die auf unterschiedliche Weise mit SiO₂-Partikeln angereichert wurden. Sie stellte fest, dass eine maximale Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit kleineren Partikeln zu erreichen ist. Sie veranschaulichte ebenso die Wichtigkeit der Homogenität der Partikelverteilung. Außerdem zeigte sie, dass der hydrodynamische Effekt, die Wechselwirkungen „Polymer-Partikel“ und die Wechselwirkungen „Partikel-Partikel“ drei wichtige Bestandteile der Verstär-

kung sind. Ikeda et al.⁵⁰ wiesen darauf hin, dass die „*in-situ*“ hergestellten SiO₂-Partikeln nicht so stark in der Polymermatrix agglomerieren und daher homogener verteilt sind als die konventionellen, aus pyrogener Kieselsäure hergestellten Partikeln und deswegen zeichnen sich diese („*in-situ*“) PDMS-Systeme durch bessere mechanische Eigenschaften als konventionelle PDMS aus. Sohoni et al.⁶⁵ beobachteten die bessere Thermostabilität auch bei den Proben, die mit „*in-situ*“ angereicherten SiO₂-Partikeln gefüllt waren.

Allerdings ist auch das „*in-situ*“-Verfahren nicht problemfrei, denn dieser Prozess ist nur im Fall eines dünnen Polymerkörpers gut zu kontrollieren³⁷. Der Grund dafür ist sowohl die Diffusion der bei der Hydrolyse in der Polymermatrix einzudringenden Wassermoleküle als auch die Diffusion der C₂H₅OH Moleküle aus dem Polymer zur Oberfläche. Eine gute Homogenität kann also nur in schwach vernetzten Systemen erzielt werden¹⁹. Auch Chrusciel et al.³⁷ sind der Meinung, dass eine vollständige Hydrolyse sehr fraglich ist. Ferner sind verschiedene Komponenten (TEOS, Katalysator etc.) nicht immer gut miteinander mischbar und löslich, was zur Bildung von Tropfen im Polymerkörper führen kann. Bokobza⁶ erwähnt ebenso, dass das „*in-situ*“ Verfahren leider schwer zu kontrollieren ist. Zudem ist die reale, eingesetzte Menge an TEOS viel größer als die theoretisch berechnete.

Bokobza und Erman⁴⁹ berichteten über den Zusammenhang zwischen der Füllmenge und der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Sie stellten fest, dass der E-Modul und die Kraft mit steigender Menge von Partikeln auch steigen, wobei die Kraftsteigerung nicht so signifikant ist. Weiterhin wurde postuliert, dass die Polymere, die kurze Makromoleküle enthalten, größere Spannung aufweisen, weil dann die kovalenten Bindungen bei vollständig ge-

dehnten Polymerketten beansprucht werden, was unvergleichbar größere Kräfte hervorruft, als wenn „Polymer-Partikel“-Bindungen gerissen werden. Schytil et al.⁹¹ zeigten, dass die Oberfläche und die Größe der Partikeln eine wichtige Rolle spielen, denn eine raue Oberfläche liefert zugleich mehr aktive Zentren als eine glatte. Kleine Partikeln lassen sich leichter in der Polymermatrix verschieben als große, wirken durch diese Bewegung auf die Kettenmoleküle ordnend und verursachen so die Verstärkung des Polymernetzwerkes. Mark⁸ demonstrierte, dass die besten mechanischen Eigenschaften genau dann zu erreichen sind, wenn das Polymer sowohl aus langen als auch aus kurzen Molekülen besteht, denn der Elastizitätsmodul ist bei den kurzkettingen Polymeren zu groß, weil die Moleküle schnell entknäuel werden und so an ihre Elastizitätsgrenze stoßen. Die langkettigen Elastomere sind dagegen aufgrund der viel zu langen Makromolekülen zu weich. Außerdem wies er darauf hin, dass die Zugabe von Weichmacher die Verstärkung des Polymers drastisch reduziert⁸. Das bestätigten in ihrer Arbeit auch Besbes et al.⁴.

4. Experimenteller Teil

4.1 Probenherstellung und Versuchsaufbau

4.1.1 Herstellung von mit SiO_2 gefüllten PDMS-Folien

Die PDMS-Proben wurden in Frankreich im « Laboratoire de Physico-Chimie et Macromoléculaire, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris » hergestellt und im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen E.S.P.C.I. und der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung gestellt.

Die Vernetzung von Poly(dimethylsiloxanen) erfolgte über die Reaktion zwischen einem Methylhydrogensiloxan (PDMS, dessen Makromoleküle endständige Wasserstoffatome enthalten) ($M_w=17\,200$, Gelest, Morrison, PA) und 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan. Nach der Homogenisierung der stöchiometrischen Mengen beider Edukte (15min) bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit dem Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan) versetzt und langsam auf eine Teflonplatte gegossen. Die Vulkanisation erfolgte bei 80°C innerhalb 12 Stunden. Zur Entfernung der niedermolekularen Reste wurden die Filme 3 Tage mit Toluol behandelt. Der Kolloidanteil betrug dabei ca. 3-5 %.

Die Füllung mit SiO_2 -Partikeln fand *in-situ* statt, wobei die zerkleinerten Polymerfilme in Anwesenheit des Katalysators (Dibutylzinndiacetat, Massenanteil von ca. 3%) in einem Behälter mit Tetraethoxysilan (Aldrich, Milwaukee, USA) übergossen wurden. Der Behälter mit der Reaktionsmischung wurde in ein geschlossenes Gefäß neben einem mit Wasser gefüllten Behälter gestellt.

Die Hydrolyse dauerte 24 h bei konstanter Temperatur (+30 °C). Nach der Umsetzung wurden die Filme innerhalb einiger Tage bei 80 °C für die Entfernung von Ethanol bzw. Wasser getrocknet. Der Gehalt an SiO₂-Partikeln im Polymerfilm ließ sich über die Umsetzungsdauer steuern und wurde gravimetrisch bestimmt ^{77,6}.

4.1.2 Herstellung von mit SiO₂ und Weichmacher gefüllten PDMS-Folien

Ein weiterer Siloxanprobensatz (Oligomere) für die Fortsetzung meiner Arbeit wurde freundlicherweise von der „Wacker Chemie AG“ bereitgestellt.

Der angelieferte, verarbeitungsfähige Flüssigkautschuk ELASTOSIL® LR 3003 ist ein Zweikomponenten-System. Der A-Komponente ist ein Platinkatalysator und der B-Komponente ein Methylhydrogensiloxan als Vernetzer zugesetzt. Hinzu kommt in der B-Komponente ein höherer Alkohol als Inhibitor. Die Vernetzung erfolgt durch Addition ^{14,86,115} der Methylhydrogensiloxane an die Vinylgruppen der Polymere in Form einer platinkatalysierten Hydrosilylierung. Dabei werden die Si-H-Gruppen der Vernetzermoleküle an die Doppelbindungen der Vinylgruppen vom Siliconpolymer addiert. Sie erfolgt bereits bei Raumtemperatur und wird schneller bei erhöhter Temperatur ⁸⁶.

Aus den angelieferten Komponenten ELASTOSIL® LR 3003 A, B und Silikonöl wurden Musterfolien erstellt. Dazu wurden die erforderlichen Komponenten 15 Minuten verrührt und danach unter Vakuum im Exsikkator entlüftet. Danach wurde das Material in eine kalte Prüfplattenform gestrichen und anschließend unter Druck von 240 bar und 165 °C fünf Minuten lang verpresst. Dadurch wurden beim Vermischen eingebrachte Luftblasen ausgepresst. Die

Zusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten PDMS-Folien ist in der Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Poly(dimethylsiloxane) mit verschiedenen SiO₂- und Silikonölgehalten

PDMS-Proben	SiO ₂ -Gehalt [%]	Silikonölgehalt [%]
1	0	0
2	4,8	0
3	7,5	0
4	11,0	0
5	18,8	0
6	36,7	0
7	56,3	0
8	25,0	0
9	25,0	4,4
10	25,0	8,8

4.1.3 Probenvorbereitung

Die PDMS-Folien wurden für die rheo-optischen Untersuchungen in Stücke von 15 x 6 mm² (Länge x Breite) geschnitten.

4.1.4 Rheo-Optische Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie

Der schematische Aufbau eines rheo-optischen FT-IR-Systems ist in Abb. 4.1 dargestellt.

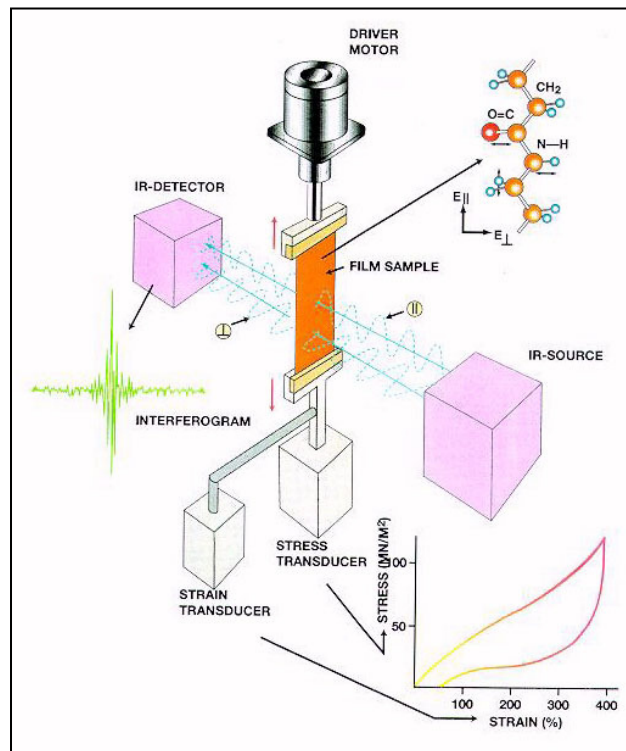


Abbildung 4.1: Der schematische Aufbau eines rheo-optischen FTIR-Systems

Für die rheo-optischen Messungen ist polarisierte Strahlung erforderlich.^{54,55,57} Der IR-Strahl geht zuerst durch einen Polarisator (KRS-5), der von einer Steuereinheit kontrolliert und nach jeder Spektrenaufnahme pneumatisch umgeschaltet wird. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen +50 °C und -40 °C durchgeführt. Die Temperatur +50 °C wird durch Zufuhr von heißer Luft kontrolliert.¹⁰ Der Probenraum wird erhitzt und anschließend 10 Minuten temperiert. Für die Messungen bei niedrigeren Temperaturen wurde eine Kühleinheit verwendet, die von G.G.Hoffmann entwickelt wurde.⁵¹ (Abbildungen 4.2, 4.5 und 4.6) Die Temperaturkonstanz im Probenraum während der Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde über eine Tempera-

tursteuerung mit einem Thermoelement Pt100 gewährleistet. Der Versuchsaufbau ist außerdem so konzipiert, dass die Spektrenaufzeichnung und die Aufnahme mechanischer Daten mit Hilfe einer speziellen Software ⁸⁷ zeitgleich erfolgt.

Die Spektrenaufnahme erfolgt auf dem FTIR/FTNIR-Spektrometer „IFS88“ der Fa. Bruker Optik GmbH (Ettlingen) im RapidScan Modus ^{45,51}. Es wurden 16-Scan Interferogramme mit parallel und senkrecht zur Polymerkettenachse polarisierter Nahinfrarotstrahlung aufgenommen und anschließend durch Fourier-Transformation in Einkanalspektren mit einer spektralen Auflösung von 16cm^{-1} umgerechnet. Die Einkanalspektren wurden danach in Absorbanzspektren umgewandelt. Die Aufnahme eines einzelnen Spektrums dauerte 1,90 s. Die Spektrenfilegröße liegt bei 4kb und die maximal mögliche Zahl aufzunehmender Spektren beträgt 1800.

Bevor die Klemmen mit der Probe in die miniaturisierte Streckmaschine (Abb. 4.2) eingebracht sind, werden zwei Hintergrundspektren mit parallel- und senkrecht zur Streckrichtung polarisierter Strahlung, aufgenommen. Für die Messungen bei niedrigen Temperaturen wird der Probenraum nach dem Einbringen der Klemmen abgekühlt und dann noch 10 Minuten gewartet, bis die Temperatur im Probenraum stabilisiert ist bzw. die Versuchsfolie die Zieltemperatur angenommen hat. Danach wird kontrolliert, ob die Kraft dem nichtgedehnten Probezustand entspricht. Falls erforderlich wird sie korrigiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden zyklische Messungen durchgeführt, bei denen die Dehnung und die Rückstellung der Probe bei konstanter Dehngeschwindigkeit (ca. $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) erfolgen. Dabei wird die Probe jedes Mal bis zur Kraft Null zurückgestellt.

Einige Details zum experimentellen Aufbau sind in den Abb. 4.2-4.5 dargestellt.

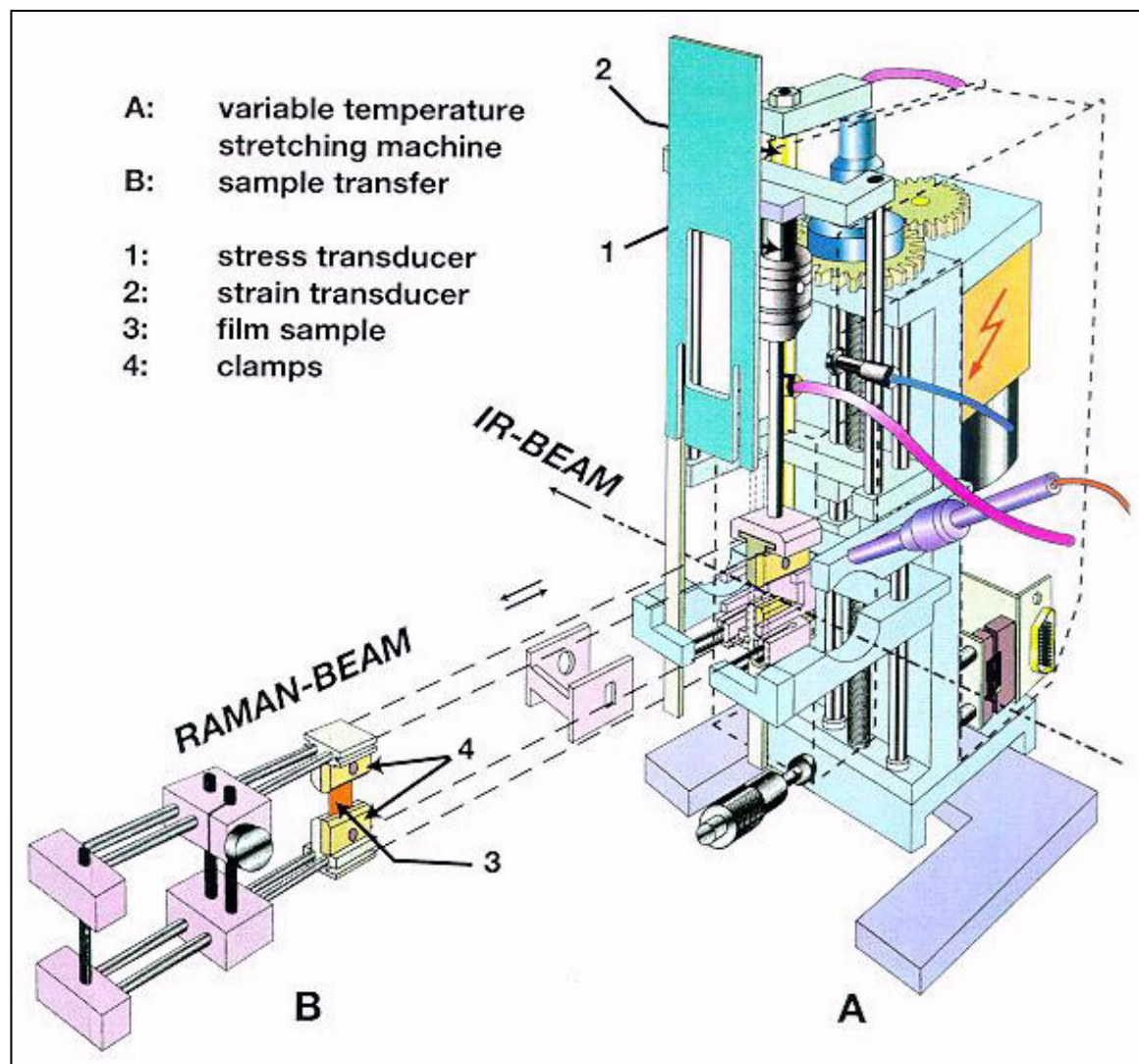


Abbildung 4.2: Miniaturisierte Streckmaschine und Probenhalterung

Bei einigen Messungen bei niedriger Temperatur wurden mit einer einfachen CCD-Kamera kurze Filme aufgezeichnet. Dabei wurde der Probenraum mittels einer Lichtdiode beleuchtet (Abb. 4.6).



Abbildung 4.3: Gesamtaufbau des Systems mit Kühleinheit

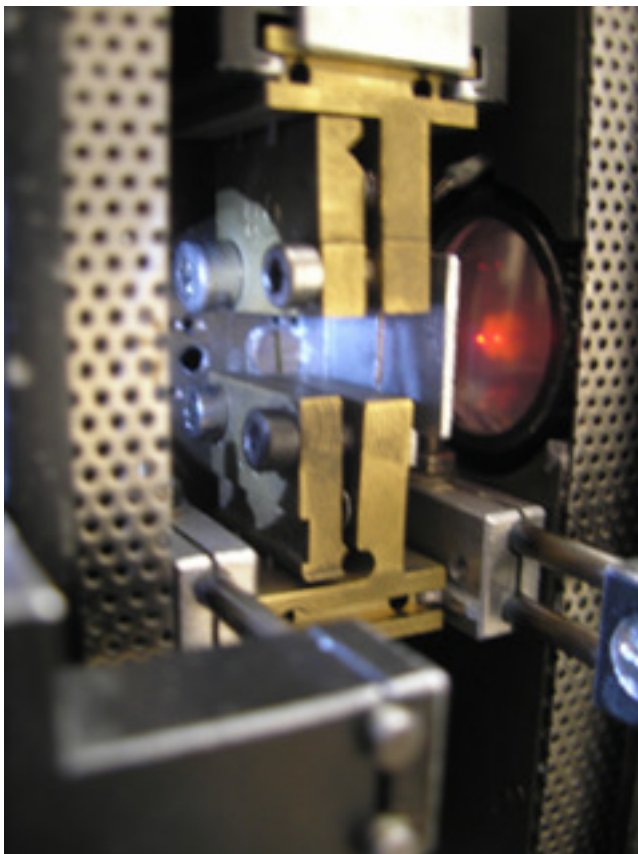


Abbildung 4.4: Die Probenklemmen (ohne Probe) im Messraum des Spektrometers

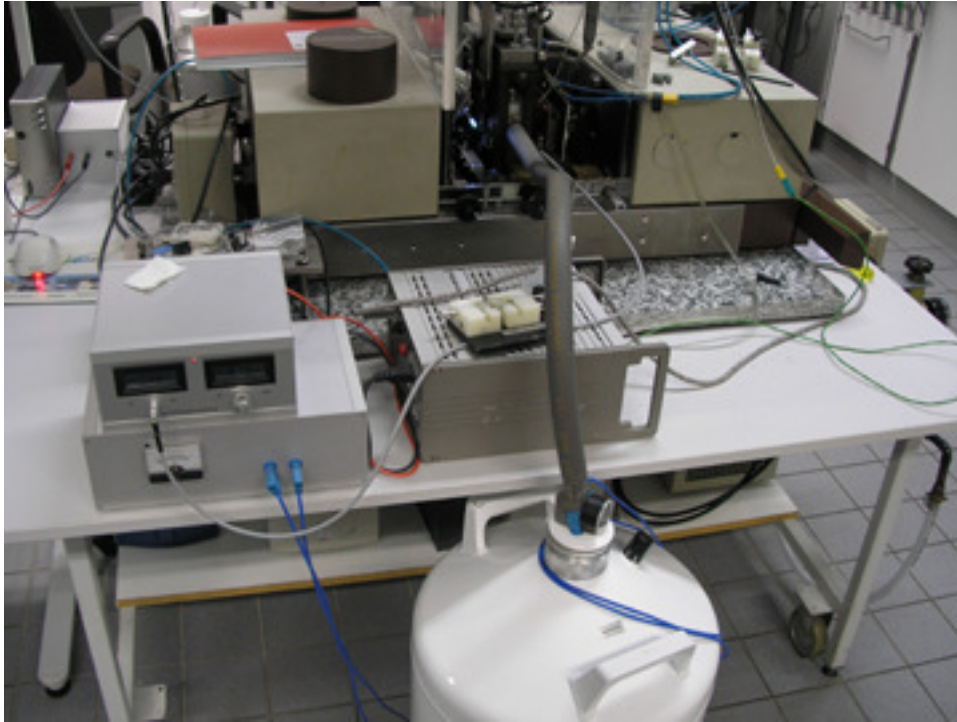


Abbildung 4.5: Kühleinheit: Stickstoffbehälter (unten) mit Schlauch, der den verdampften Stickstoff in den Probenraum führt; Temperatur-Steuereinheit (links), verkabelt mit Thermofühler

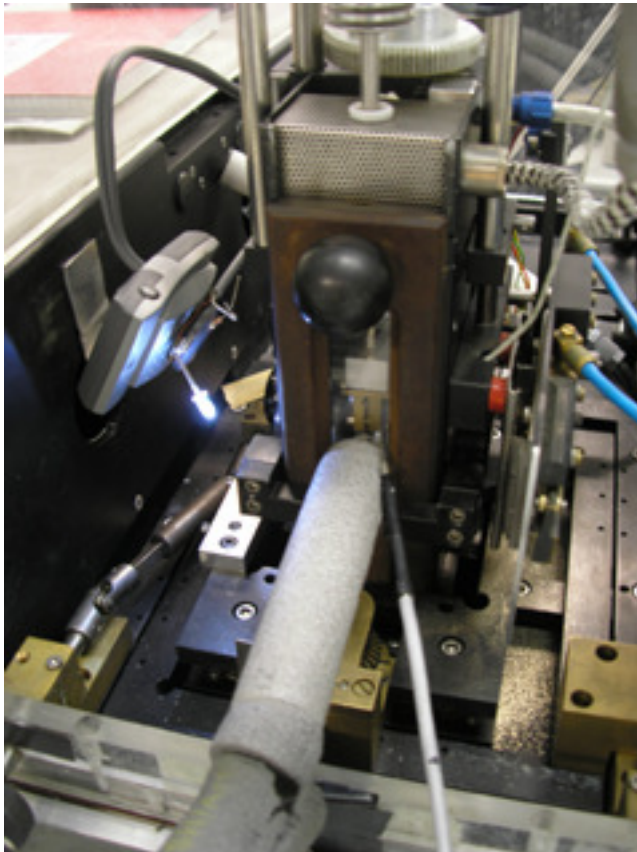


Abbildung 4.6: Probenraum mit Isolierfenster: Schlauch vom Stickstoffbehälter (isoliert), rechts: Thermofühler; links: CCD-Kamera mit Lichtdiode zur Verfolgung des Streckvorganges

Die wichtigsten mechanischen und optischen Messparameter sind in der Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Spektroskopische und Mechanische Parameter

Spektroskopische Parameter	
Spektralbereich	9000 - 3900 cm^{-1}
Scanzahl	16
Spektrale Auflösung	16 cm^{-1}
Apertur	1 mm
Detektor	InSb (Stickstoff gekühlt)
Lichtquelle	Wolfram-Halogenlampe (NIR)
Scannergeschwindigkeit	8; 40.0 kHz
Mechanische Parameter	
Dehnungsgeschwindigkeit	10 % Dehnung pro Minute (Proben aus Frankreich) (ca. 2 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$) 20 % Dehnung pro Minute (Proben der „Wacker Chemie“) ca. 4 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)

5. Ergebnisse

5.1 Poly(dimethylsiloxane) mit „in-situ“ angereichertem Siliziumdioxid

Das FT-NIR-Spektrum von PDMS ist in Abb. 5.1 dargestellt und die Bandenzuordnung ist in Tab. 5.1 zusammengefasst ^{13,64}.

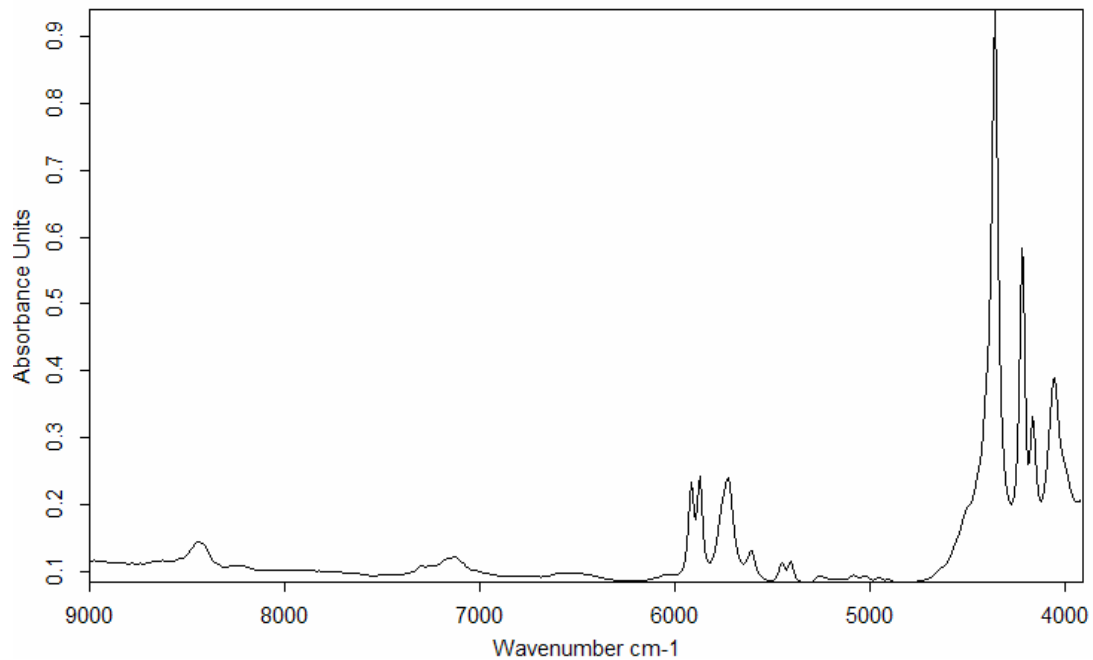


Abbildung 5.1: FT-NIR-Spektrum von Poly(dimethylsiloxan)

Von besonderem Interesse sind die rheo-optischen Untersuchungen an Poly(dimethylsiloxanen) bei niedrigen Temperaturen, denn die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren ändern sich drastisch bei tiefen Temperaturen. Da der Schmelzpunkt von kristallinem PDMS bei ca. -40 °C liegt, wurden die Untersuchungen zur Orientierung und Konformationsregularität bzw. Kristallinität bei mechanischer Beanspruchung bis -40 °C verfolgt (Kapitel 5.2). Aus Mangel an Material wurden die Messungen der PDMS-Proben aus Frankreich nur bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 5.1: Bandenzuordnung von Poly(dimethylsiloxan)

Wellenlänge, [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Polarisation
4052	$2 \times \delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta_s(\text{CH}_3)$	π
4164	$\nu_s(\text{CH}_3) + \delta_s(\text{CH}_3)$	σ
4216	$\nu_{as}(\text{CH}_3) + \delta_s(\text{CH}_3)$	π
4358	$\nu_{as}(\text{CH}_3) + \delta_{as}(\text{CH}_3)$	π
5405	$\nu_s(\text{CH}_3) + 2 \times \delta_s(\text{CH}_3)$	σ
5448	$\nu_{as}(\text{CH}_3) + 2 \times \delta_s(\text{CH}_3)$	π
5605	$\nu_{as}(\text{CH}_3) + \delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta_s(\text{CH}_3)$	σ
5725	$2 \times \nu_s(\text{CH}_3)$ $\nu_s(\text{CH}_3) + \nu_{as}(\text{CH}_3)$ $\nu_s(\text{CH}_3) + 2 \times \delta_{as}(\text{CH}_3)$	σ
5872	$2 \times \nu_s(\text{CH}_3)A_1 + E$	σ
5915	$2 \times \nu_{as}(\text{CH}_3)A_1 + E$	π

In der Abb. 5.2a sind vier FT-NIR Polarisationspektren von PDMS im Bereich von 5550-6000 cm⁻¹ dargestellt. Die beiden oberen Spektren wurden zu Beginn der Messung und die beiden anderen Spektren an der Probe im gedehnten Zustand aufgenommen (jeweils ein Spektrum mit parallel und senkrecht zur Dehnungsrichtung polarisierter Strahlung). Aus der Abb. 5.2a geht hervor, dass verschiedene Banden zur Auswertung des Dichroismus bzw. der Orientierungsfunktion herangezogen werden können. Der Bereich, in dem sich die Banden bezüglich ihrer Intensität unterscheiden, ist umkreist. Bei den

im nicht gedehnten Zustand aufgenommenen Spektren tritt kein Dichroismus auf (obere Spektren)(Abb. 5.2a). Bei den Spektren der gedehnten Probe ist vor allem bei der $2 \times \nu$ (CH_3) Absorption (5872cm^{-1}) ein deutlicher senkrechter (σ) Dichroismus zu erkennen (Abb. 5.2a, untere Spektren): für die Auswertung der Orientierungsfunktion wurde daher in der vorliegenden Arbeit diese Bande ausgewählt ⁴⁹, weil der beobachtete Dichroismus am größten ist.

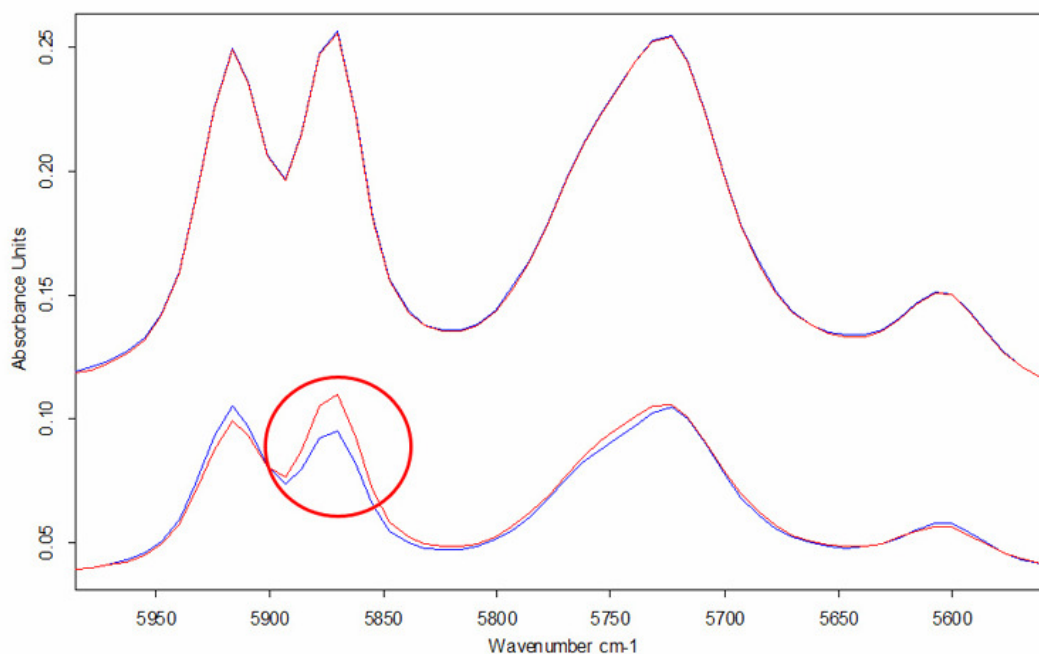


Abbildung 5.2 a): FT-NIR Polarisationspektren von PDMS: blau (parallel) und rot (senkrecht) im ungestreckten (oben) und im gestreckten Zustand (bei bis 660% gedehnter PDMS-Probe) aufgenommen

Die Konformationsregularität bzw. die Kristallinität der Siloxane ^{45,89} ist ein weiterer Parameter, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Die Abb. 5.2b, c zeigen jeweils zwei FT-NIR Spektren derselben PDMS-Probe. Das rote Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, das blaue Spektrum bei -40°C und das schwarze Spektrum (unten) ist das Resultat der

Subtraktion „blau-rot“. In der Abb. 5.2 (b) ist erkennbar, dass die Absorptions-Bande bei 5727 cm^{-1} beim Subtrahieren komplett verschwindet.

Das bedeutet, dass die Intensität dieser Absorptionsbande vom Ordnungszustand unabhängig ist und als Referenzbande eingesetzt werden kann. Für die eigentliche Auswertung der Konformationsregularität/Kristallinität wurde die Schwingung ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$) bei 4216 cm^{-1} herangezogen (Abb. 5.2c), denn die Intensität dieser Bande nimmt mit steigender Kristallinität zu und liefert dabei im Subtraktionsspektrum eine gut auswertbare Restabsorption.

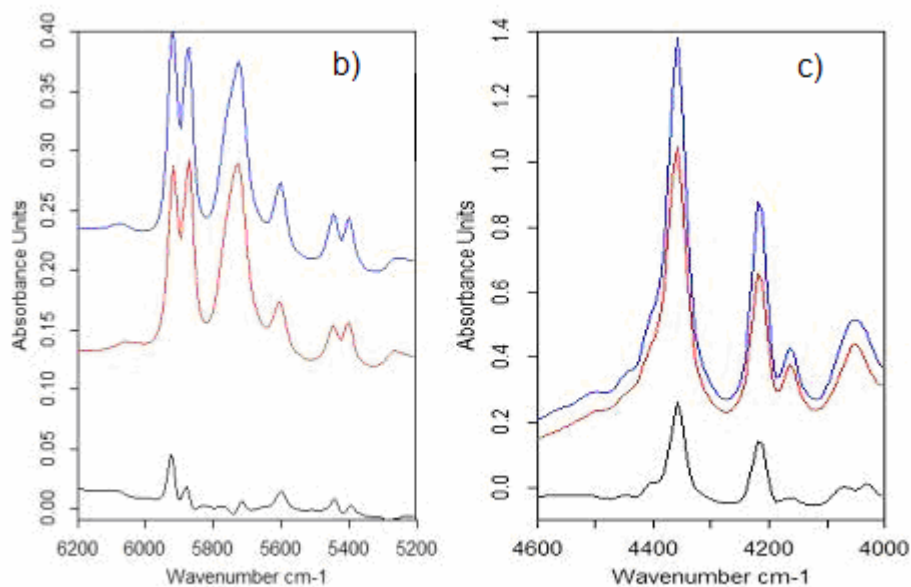


Abbildung 5.2: b) FT-NIR Spektren von PDMS-Proben (rot: aufgenommen bei Raumtemperatur, blau: bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und schwarz: Subtraktionsspektrum blau-rot) c) PDMS Spektren (rot: aufgenommen bei Raumtemperatur, blau: bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und schwarz: Subtraktionsspektrum blau-rot)

Diese Absorption ist verantwortlich für die bei niedrigen Temperaturen entstehenden, geordneten, kristallinen Bereiche. Man kann daher einen Kristallinitätsindex $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ bilden, mit dem Änderungen des Ordnungszustan-

des als Funktion äußerer Einflüsse (Temperatur, Deformation) wiedergegeben werden können.

Die Abbildungen 5.4-5.10 stellen die mechanischen und spektroskopischen Ergebnisse ausgewählter Dehnungsmessungen vor. Wie erwartet, tritt eine drastische und kontinuierliche Erhöhung der Spannung in der Reihe: PDMS ohne Siliziumdioxid → PDMS mit 56,3% SiO₂ auf (z.B. bei 50% Dehnung von ca. 0,25 MN/m² bei der Probe mit 0% SiO₂ bis zu ca. 4,3 MN/m² bei der Probe mit 56,3% SiO₂)(Abb. 5.8). Die Polymermoleküle zeigen mit dem steigenden Füllstoffgehalt immer stärkere Wechselwirkungen (z.B. durch van der Waals- und Wasserstoffbrückenkräfte) mit den SiO₂-Partikeln. Daher sind auch größere Kräfte für die Zerstörung dieser während der Herstellung entstandenen zwischenmolekularen Verstärkungen bei der Deformation erforderlich. Außerdem konnten auch große Unterschiede in der Form der Spannungs-Dehnungs-Diagramme beobachtet werden. Während bei der Probe mit 0% SiO₂ kein „yield-point“ zu erkennen ist (Abb. 5.4a), zeigt die Probe mit 18,8% Füllstoffgehalt dagegen einen deutlichen „knick“ bei ca. 75-80% Dehnung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb. 5.5a). Mit steigendem SiO₂-Gehalt tritt dieser „yield-point“ bei kleineren Dehnungen auf. (bei der Probe mit 56,3% SiO₂ bei ca. 35% Dehnung) (Abb. 5.7a)

Weiterhin wurden erhebliche Restdehnungen bei der Deformation von Proben mit SiO₂ festgestellt (bei der Probe mit 56,3% SiO₂ beträgt die Restdeformation ca. 35% nach der Rückstellung von 100% Dehnung, Abb. 5.7a). Nahezu reversibel zeigte sich nur die PDMS-Probe ohne Zugabe vom Siliziumdioxid (Abb. 5.4a). Das ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass die während der Dehnung gebrochenen Bindungen zwischen den Polymerketten und den

anorganischen Partikeln nach der Entlastung der Folie nicht im vollen Umfang wiederhergestellt werden konnten. Diese Tendenz steigt mit steigendem SiO_2 -Gehalt.

Den Abb. 5.9a und 5.9b ist zu entnehmen, dass die Ausrichtung der Polymerketten in Dehnungsrichtung mit steigendem Füllstoffgehalt zunimmt ⁹⁵. Die beobachteten Änderungen der Orientierungsfunktion als Folge der Deformation werden mit steigendem SiO_2 -Gehalt aber immer irreversibler (rote Kurve in Abb. 5.7b): bei Rückstellung geht die Ausrichtung der Polymerketten nicht komplett zurück, es bleibt also eine dehnungsinduzierte Orientierung.

Die Zunahme der Orientierung der Makromoleküle lässt sich erklären, wenn angenommen wird, dass sich die SiO_2 -Partikeln beim Dehnen innerhalb des Polymernetzwerkes bewegen. Diese Fluktuation wirkt auf Kettenmoleküle ordnend, was sich in den steigenden Orientierungsfunktionen und Spannungswerten widerspiegelt (Abb. 5.3) ⁹¹:

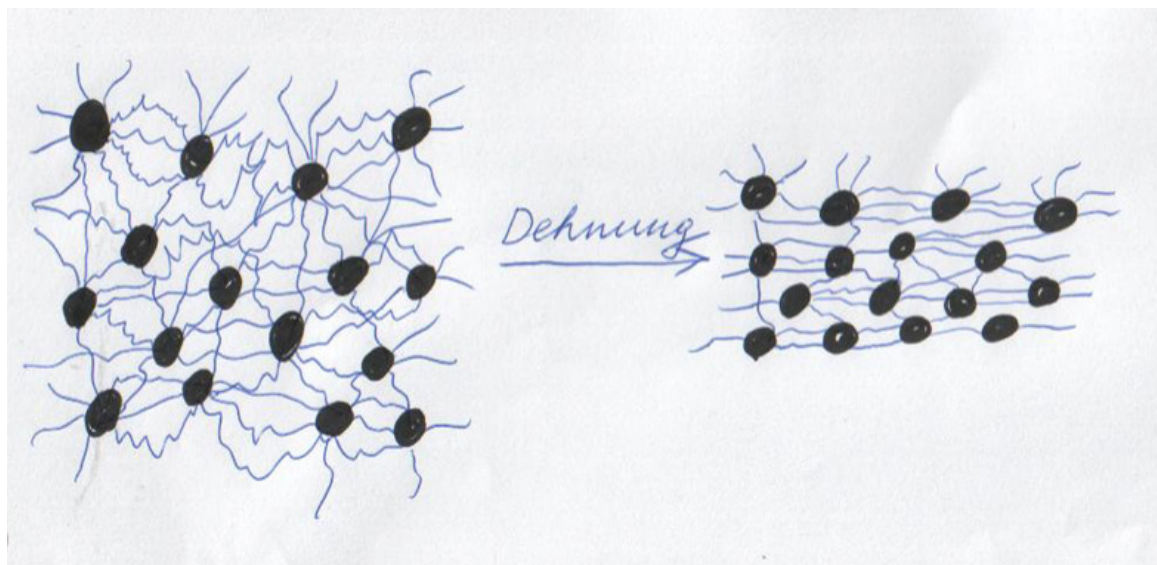
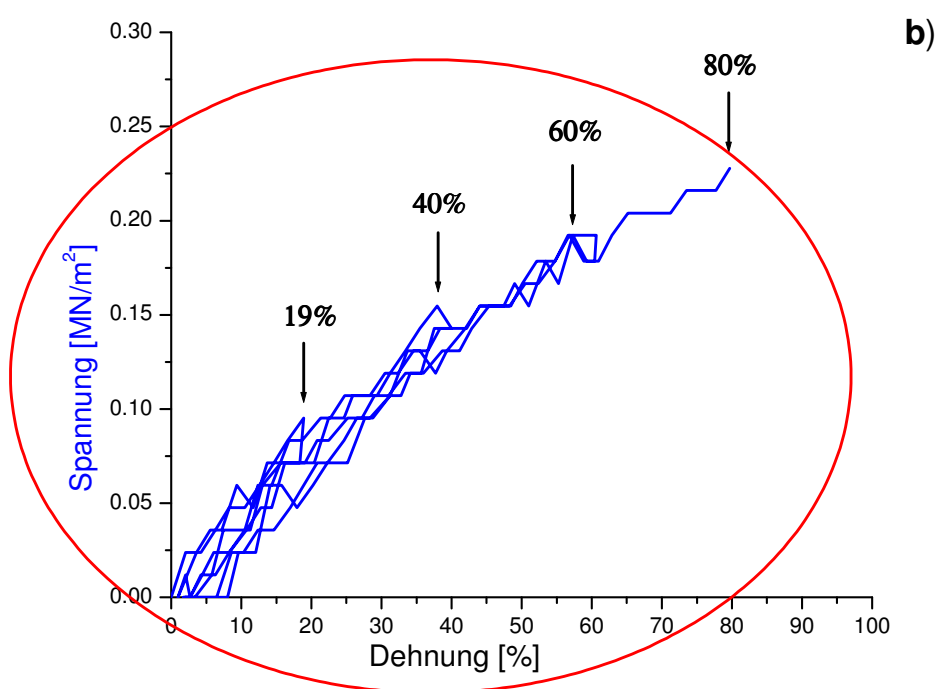
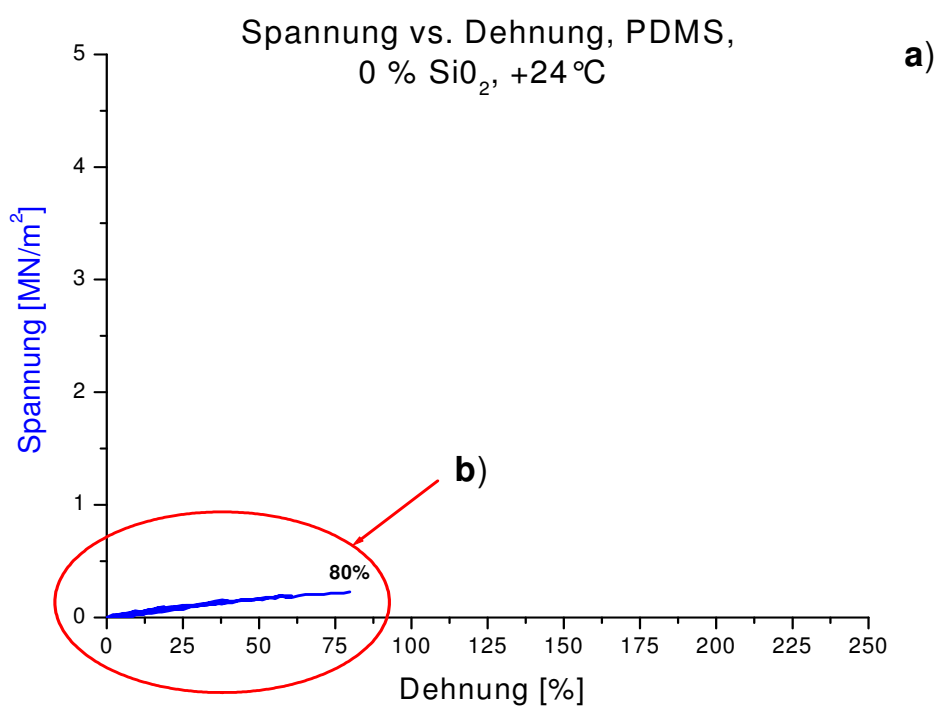


Abbildung 5.3: Schematisches Modell einer mit SiO_2 -Partikeln gefüllten PDMS-Probe (vor und nach der Dehnung)



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} vs. Zeit,
PDMS, 0 % SiO_2 , +24 °C —○— f5870 —○— Ratio —●— Spannung

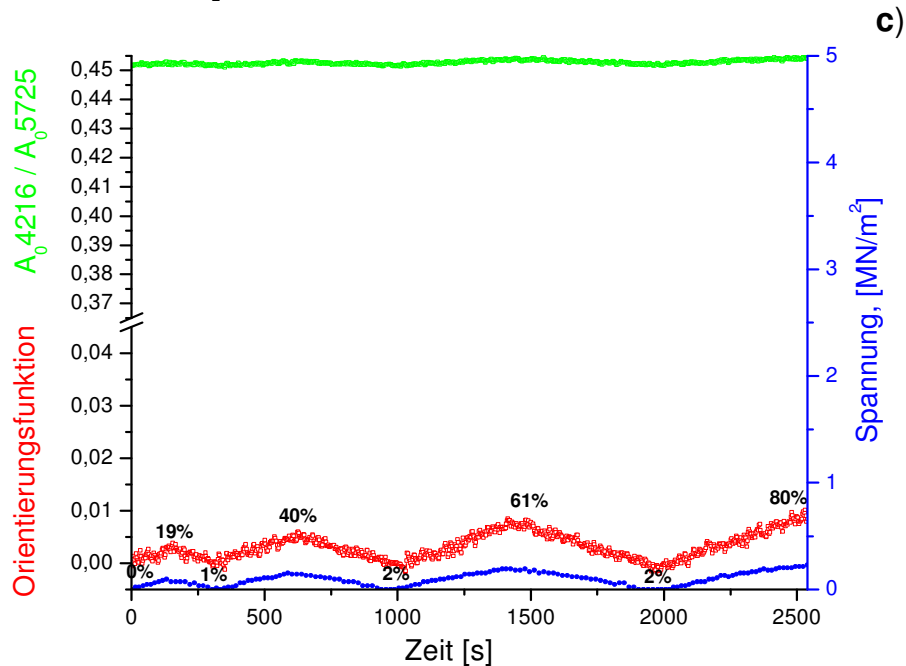
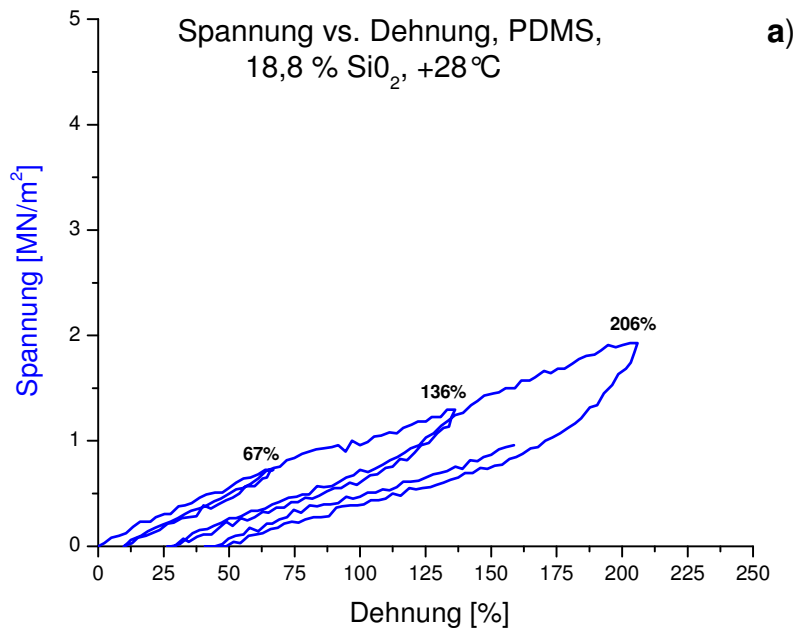


Abbildung 5.4 : PDMS-Probe mit 0% SiO_2 -Gehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm b) detaillierter Ausschnitt (\downarrow = Rückstellungspunkte), c) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit (24 °C)

Eine deutliche Erhöhung der Orientierungsfunktion wurde allerdings nur bis 18,8% SiO_2 -Gehalt beobachtet. Wenn die Anreicherung des Polymers mit SiO_2 -Partikeln fortgesetzt wird, nimmt die Orientierungsfunktion dann nur unwesentlich zu (Abb. 5.9b). Deshalb, liegt die Menge an SiO_2 bei industriellen Polydimethylsiloxanen im Schnitt bei etwa 25%(w/w). Die Anfangskonformationsregularität nimmt dagegen mit steigendem Partikelgehalt ab (Abb. 5.10a). Denn die während der Hydrolyse entstandenen Partikeln stören die sich ordnenden Kettenmoleküle beim Eindringen in Polymermatrix.



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} vs. Zeit,
PDMS, 18,8 % SiO₂, +28 °C

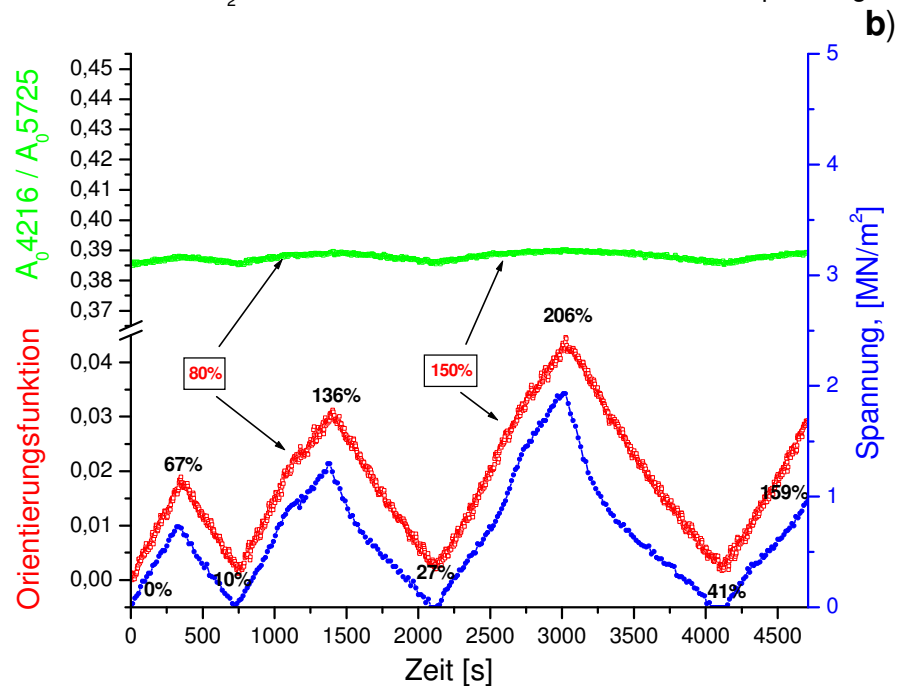
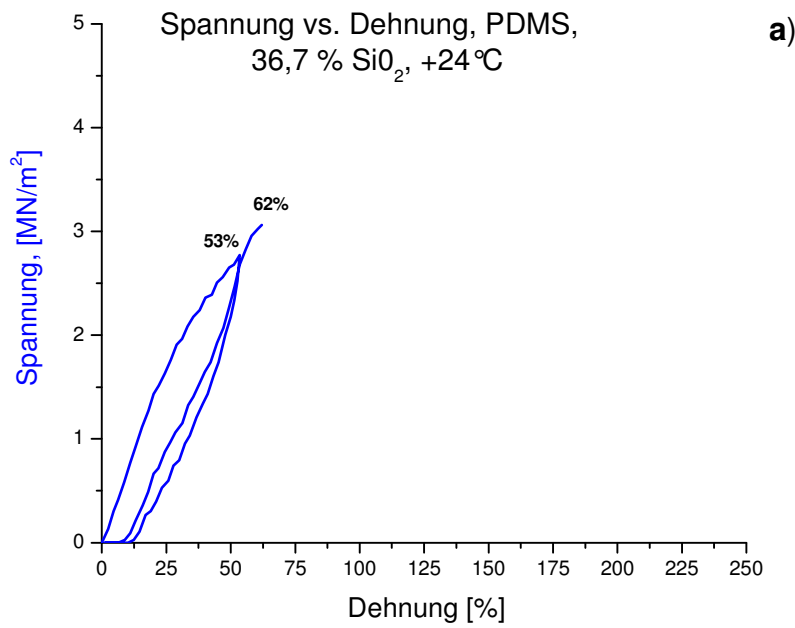


Abbildung 5.5 : PDMS-Probe mit 18,8% SiO₂-Gehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit (24 °C)



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} vs. Zeit,
PDMS, 36,7 % SiO₂, +24 °C

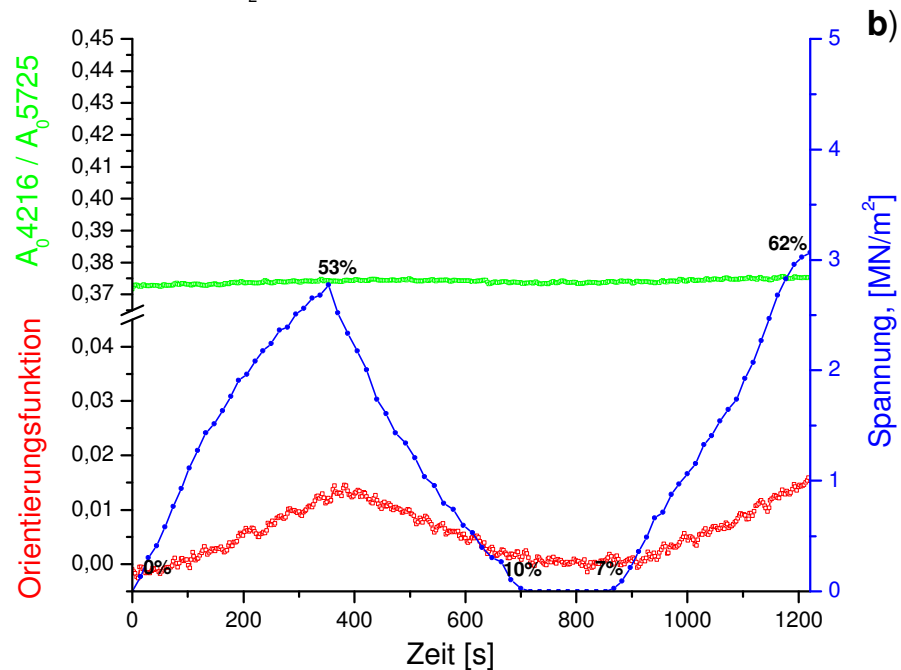
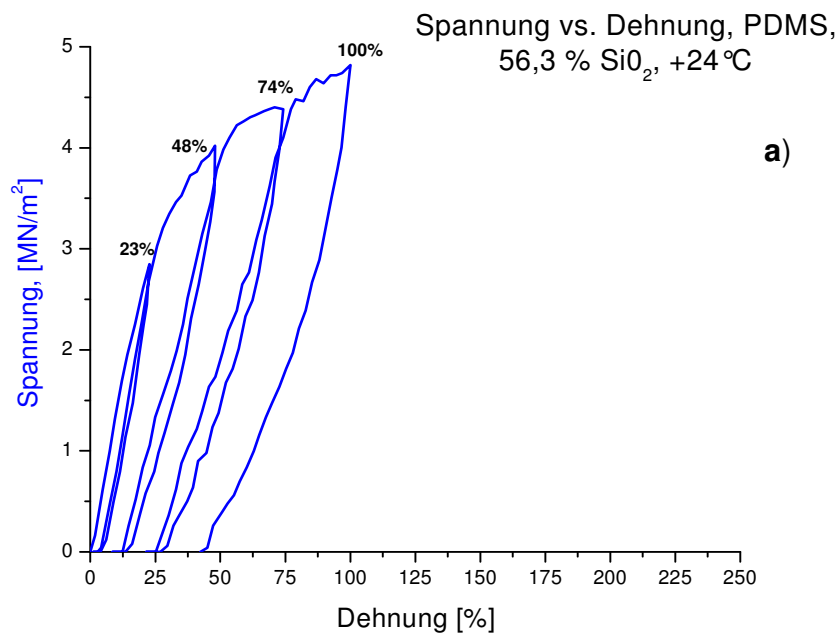


Abbildung 5.6 : PDMS-Probe mit 36,7% SiO₂-Gehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit (24 °C)



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} vs. Zeit,
PDMS, 56,3 % SiO₂, +24 °C

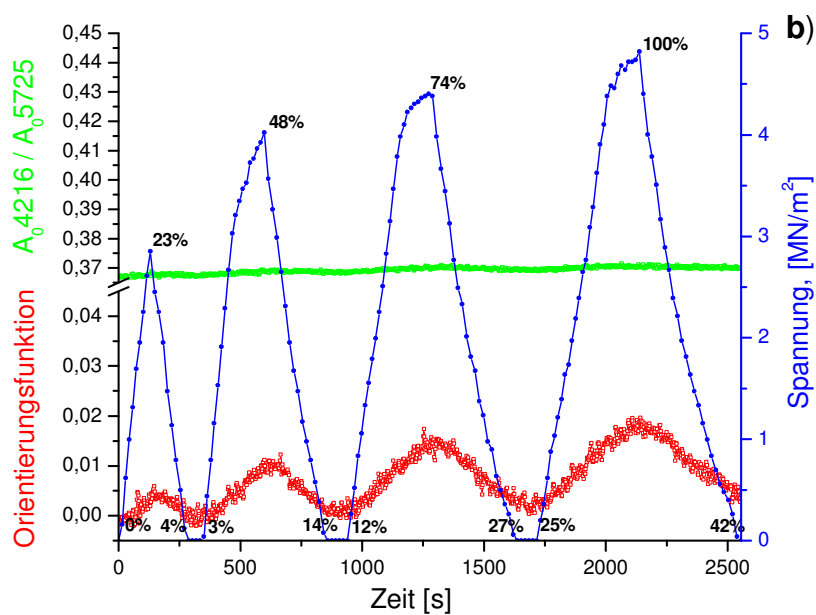


Abbildung 5.7: PDMS-Probe mit 56,3% SiO₂-Gehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit (24 °C)

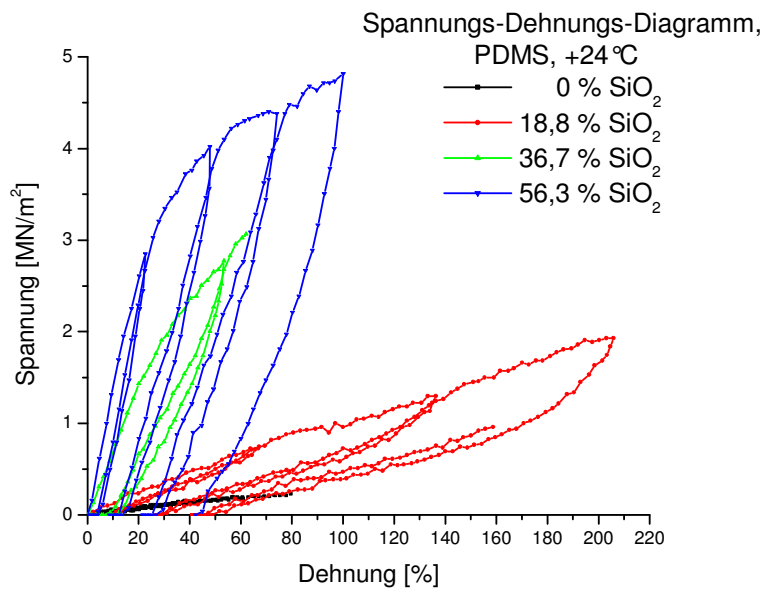
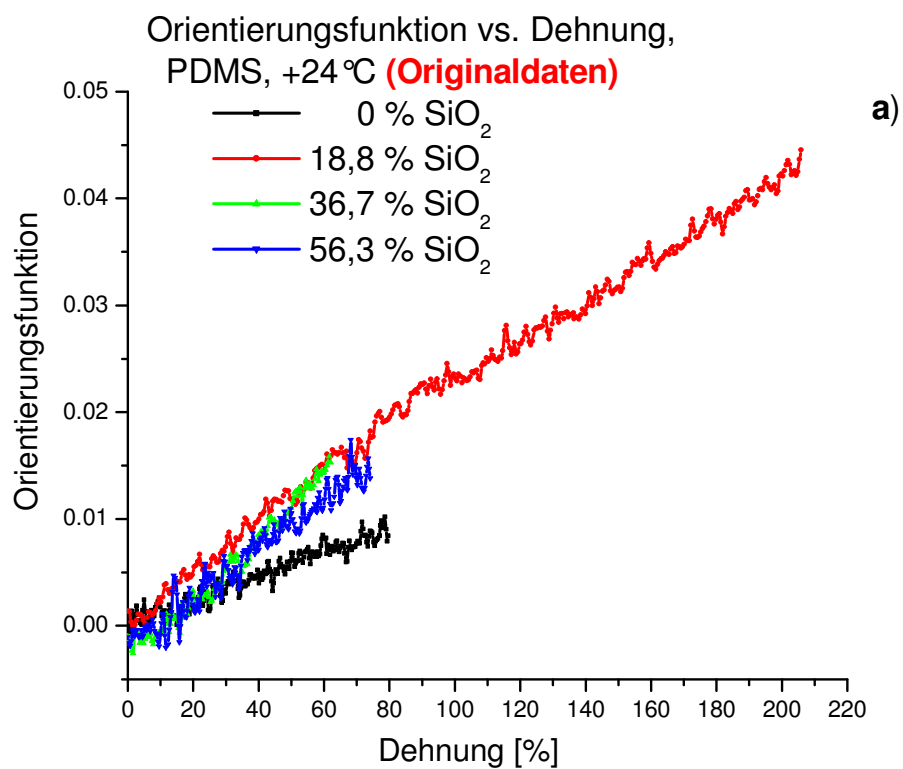


Abbildung 5.8: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PDMS-Proben mit von 0%, 18,8%, 36,7% und 56,3% SiO₂-Gehalt (w/w) (24 °C)



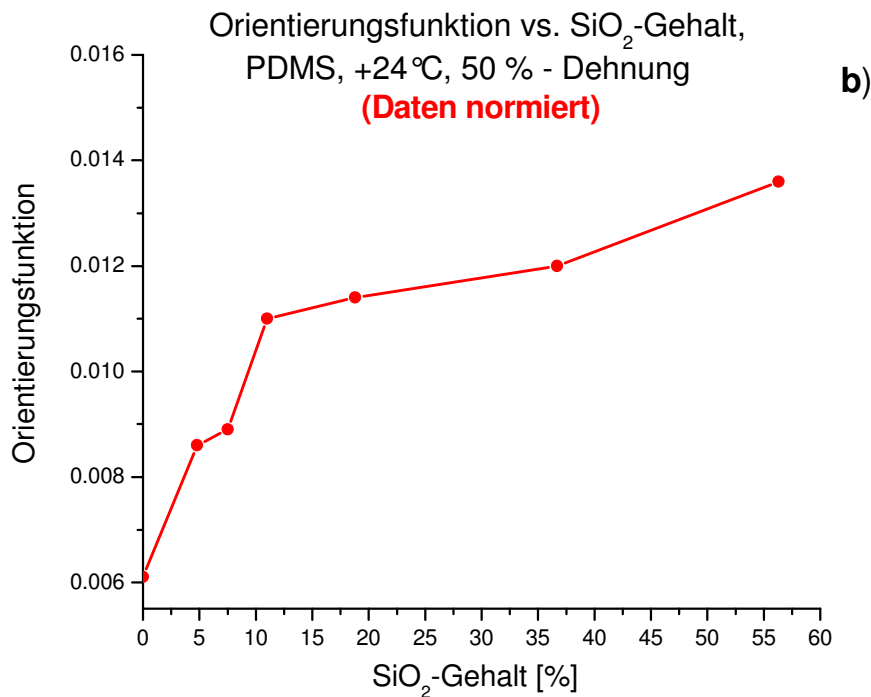


Abbildung 5.9: a) Orientierungsfunktion als Funktion der Dehnung für PDMS mit verschiedenen SiO_2 -Gehalten (ohne Rückstellungswerten), b) Orientierungsfunktion als Funktion des SiO_2 -Gehaltes bei 50 % Dehnung (24 °C)

Der Ordnungszustand der PDMS-Proben nimmt während der Verstreckung der Folien zu und weist, wie auch die Orientierungsfunktion, eine merkliche Irreversibilität auf. Das Ausmaß dieser Effekte nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt zu (Probe mit 56,3% SiO_2 , Abb. 5.11).

Die Dichte an SiO_2 -Partikeln in der Probe mit 56,3% SiO_2 -Gehalt ist offensichtlich so groß, dass die Partikeln zu Hindernissen in der Polymermatrix werden, was das Zustandekommen der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den Polymermolekülen in dem Maße, wie diese bei der ungestreckten Probe auftreten, unmöglich macht.

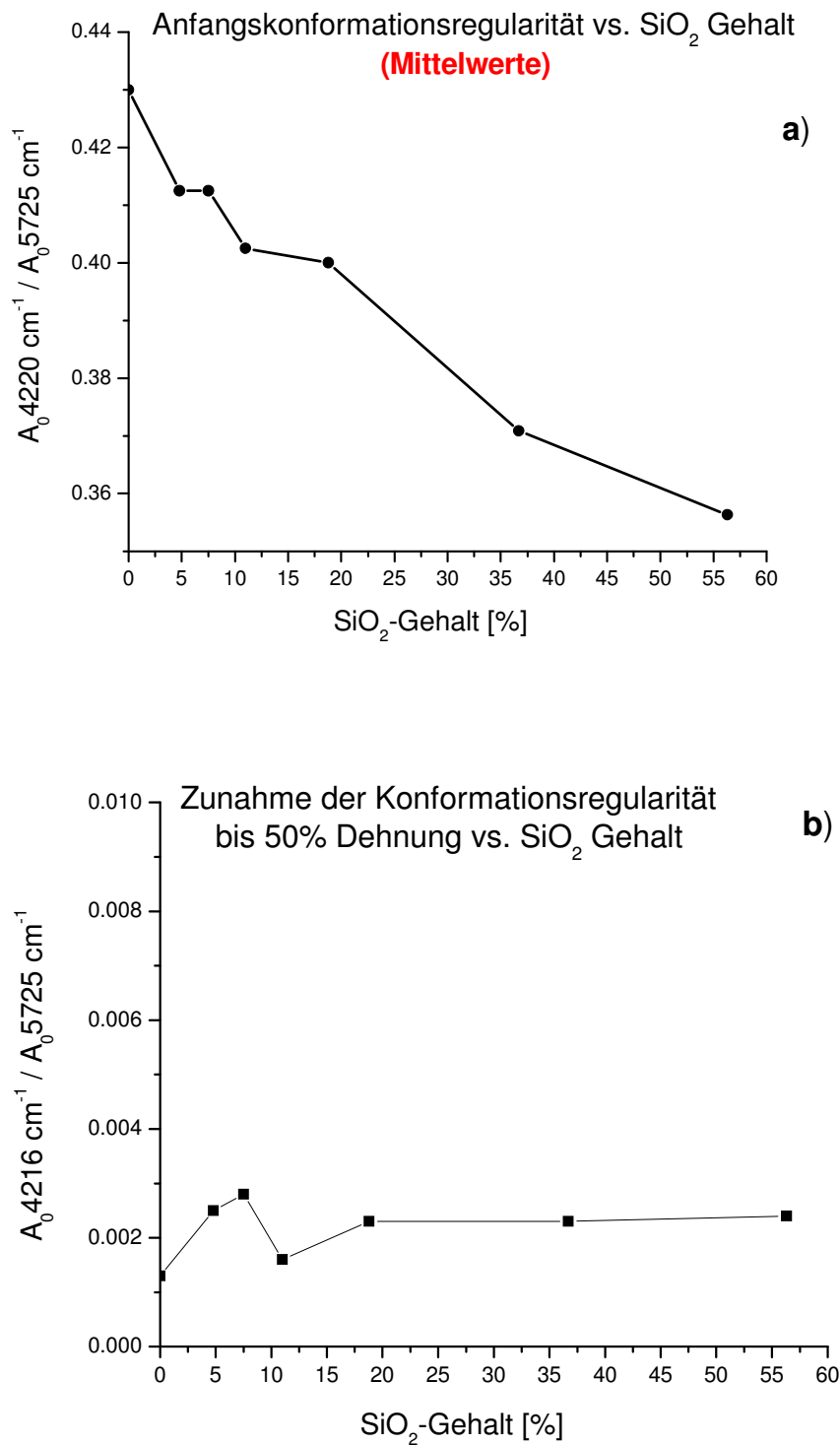


Abbildung 5.10: a) Kristallinitätsindex als Funktion des Füllstoffgehaltes (Mittelwerte), b) Konformationsregularität als Funktion des SiO_2 -Gehaltes bei der 50 % gedehnten PDMS-Folien

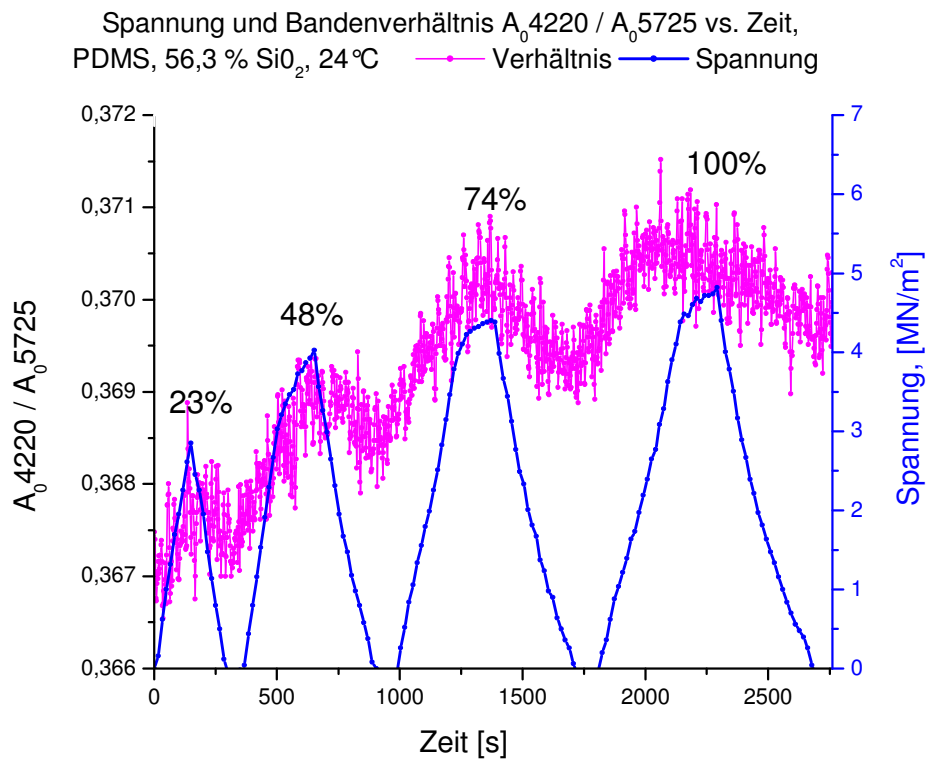


Abbildung 5.11: Spannung und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktionen der Zeit von PDMS-Probe mit 56,3% SiO_2 -Gehalt (24 °C)

Die Zunahme des Ordnungszustandes bzw. der Konformationsregularität zeigt (bis zu 50% Dehnung) bei Raumtemperatur keine signifikante Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt (Abb. 5.10b).

5.2 Silikone der „Wacker Chemie AG“

5.2.1 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Poly(dimethylsiloxane) von Silikonölgehalt

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Silikonöls auf die mechanischen Eigenschaften des PDMS bei verschiedenen Temperaturen diskutiert. Die Abbildungen 5.12-5.17 stellen die mechanischen und spektroskopischen Ergebnisse ausgewählter Dehnungsmessungen bei +50 °C vor.

Für 300% Dehnung wurde ein deutlicher Spannungsabfall mit zunehmendem Silikonölgehalt festgestellt: bei den Proben ohne Silikonöl beträgt die Spannung 3,55 MN/m² und fällt zuerst auf 3,11 MN/m² (Probe mit 4,4% Silikonölgehalt) und dann bis auf 2,03 MN/m² (Probe mit 8,8% Silikonölgehalt) (Abb. 5.15). Die Ursache für diesen Spannungsabfall bei den verschiedenen Polymeren bei gleicher Dehnung ist die Weichmacherwirkung des Silikonöls. Die Wechselwirkung der PDMS-Ketten wird durch die Moleküle des Silikonöls herabgesetzt. Das führt dazu, dass die Polymerketten bei der Dehnung durch die Anwesenheit der in der Polymermatrix befindlichen niedermolekularen Silikonölmoleküle aneinander abgleiten. Dafür wird eine wesentlich kleinere Dehnungskraft benötigt, als im Fall eines Polymernetzwerks ohne Zugabe von Silikonöl.

Weiterhin, soll darauf hingewiesen werden, dass die strukturellen Änderungen der Polymermatrix bei allen Proben teilweise irreversibel sind. Zum Beispiel liegt die bleibende Deformation bei der Probe mit 8,8% Silikonölgehalt bei etwa 130% nach der Rückstellung von 515% Dehnung. Allerdings, wurde

keine Abhängigkeit zwischen Weichmachergehalt und Restdeformation festgestellt.

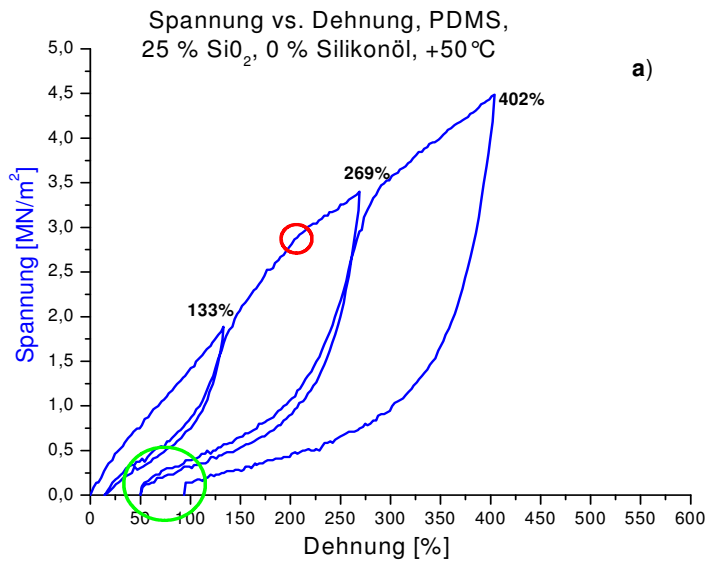
Dagegen sind die Unterschiede im Anstieg der mechanischen Kurven (also im Elastizitätsmodul, **E-Modul**) bei den Proben mit verschiedenen Silikonölgehalten signifikant: der E-Modul geht erwartungsgemäß mit steigendem Weichmachergehalt zurück. In der folgenden Tabelle 5.2 sind die Werte des Elastizitätsmoduls ausgewählter Dehnungsmessungen angegeben.

Tabelle 5.2: Elastizitätsmoduli für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt bei +50 °C

Elastizitätsmoduli Pa		
0% Silikonöl	4,4% Silikonöl	8,8% Silikonöl
$2,41 \cdot 10^5$	$2,39 \cdot 10^5$	$2,06 \cdot 10^5$

Der Weichmachereinfluss bei den Dehnungsmessungen bei +50 °C wird aber erst ab 8,8% Silikonölgehalt bemerkbar (Tab. 5.2).

Auch der sogenannte „*yield-point*“ wandert von etwa 200% Dehnung bei der Probe ohne Silikonöl (roter Kreis in Abb. 5.12a) auf ca.175% Dehnung bei der Probe mit 4,4% Silikonölgehalt (roter Kreis in Abb. 5.13a) und anschließend auf ca. 100% Dehnung bei der Probe mit 8,8% Gehalt an Weichmacher (roter Kreis in Abb. 5.14a). Das Phänomen lässt sich so erklären, dass das leichtere aneinander Abgleiten der Polymerketten in Anwesenheit einer niedermolekularen Substanz auch zu einer leichteren Lösung der Verhakungen im Netzwerk führt. Die Bindungen zwischen Füllstoff und Polymermolekülen werden



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ vs. Zeit,
PDMS, 24 % SiO₂, 0 % Silikonöl, +50 °C

— f5870 — Ratio — Spannung

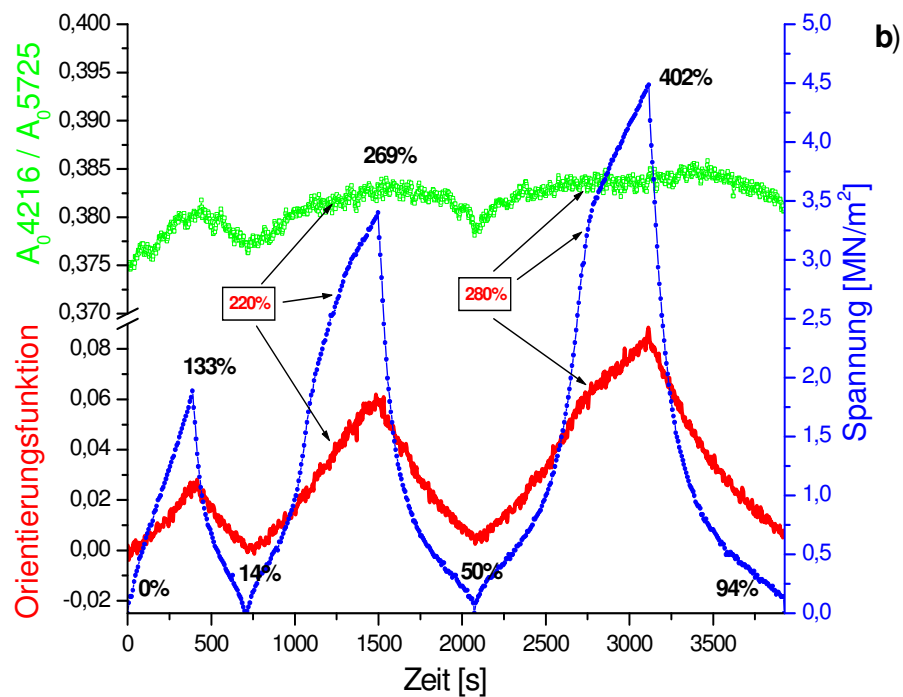
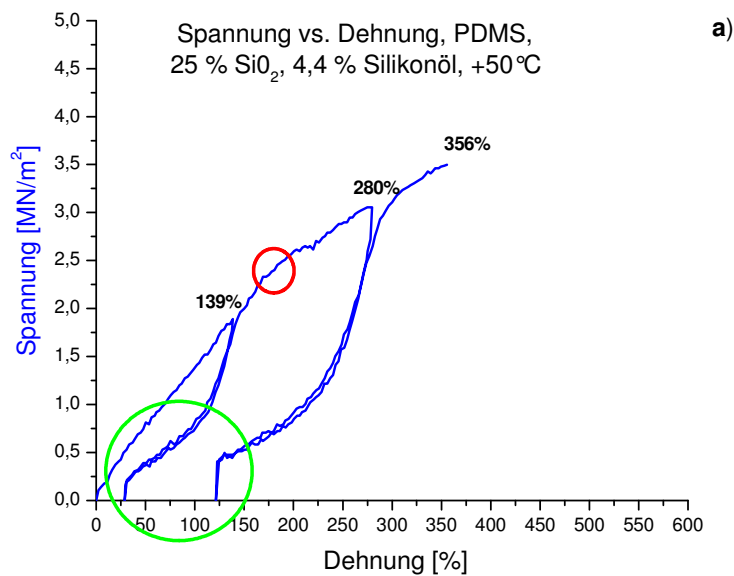


Abbildung 5.12: PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 50 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} vs. Zeit,
PDMS, 24 % SiO₂, 4,4 % Silikonöl, +50 °C

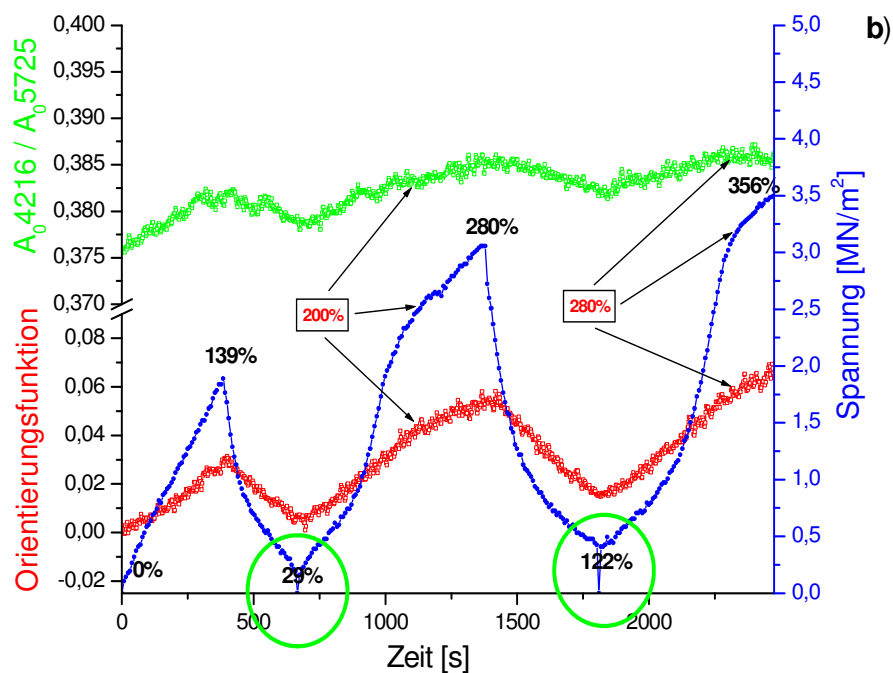


Abbildung 5.13: PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 50 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

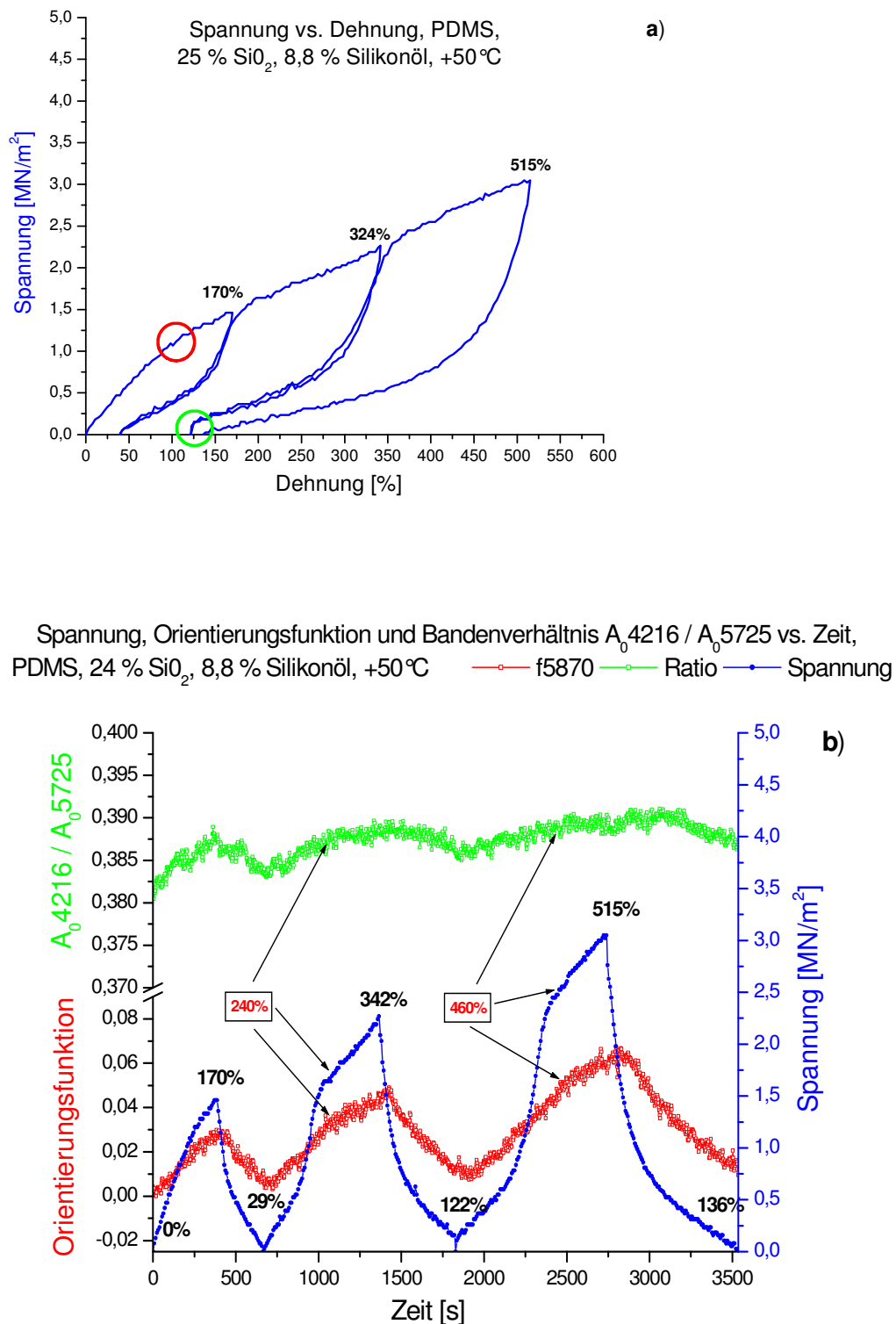


Abbildung 5.14: PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 50 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_0 4216 / A_0 5725$ als Funktion der Zeit

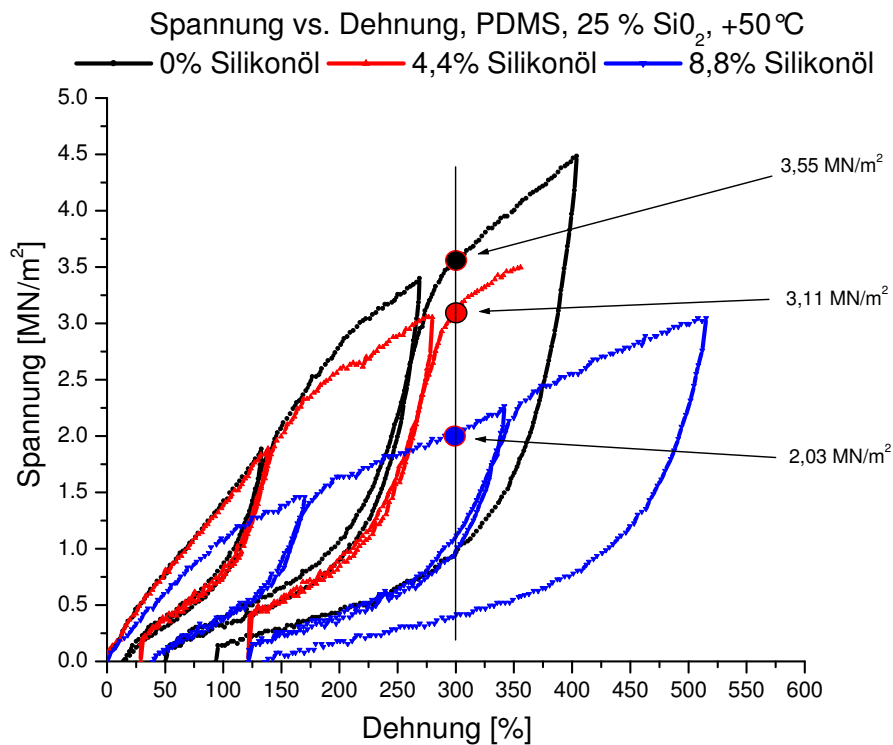


Abbildung 5.15 : Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt bei 50 °C

dadurch früher belastet als in einem Polymer ohne Zugabe von Weichmacher, was sich in der Lage des „*yield-point*“ widerspiegelt.

Die an den Spannungs-Dehnungs-Kurven zu beobachtenden Artefakte (grüne Kreise in Abbildungen 5.12-5-14) sind auf Spikes bei der Kraftmessung zurückzuführen.

In der Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse für die Orientierungsfunktion bei den PDMS-Proben mit und ohne Silikonözzugabe dargestellt (+50 °C). Der Verlauf der Orientierungsfunktionen ist im ersten Dehnungsschritt für alle Proben nahezu gleich. Die Orientierungsfunktionswerte an den gekennzeichneten Stellen weisen darauf hin, dass die dehnungsinduzierte Ausrichtung der

Polymerketten mit steigendem Silikonölgehalt kontinuierlich abnimmt: bei der Probe ohne Silikonölzugabe beläuft sich der Orientierungsfunktionswert auf 0,061 (schwarzer Punkt in Abb. 5.16, bei 269% gedehnter Probe), bei der Probe mit 4,4% Silikonöl ist er 0,057 (roter Punkt in Abb. 5.16, bei 280% gedehnter Probe) und bei der Probe mit 8,8% Silikonöl sinkt der Orientierungsfunktionswert bis auf 0,048 (blauer Punkt in Abb. 5.16, bei 342% gedehnter Probe). Offensichtlich können die Makromoleküle im Polymernetzwerk mit Weichmacherzugabe der Dehnung „ausweichen“, wodurch die positive Ausrichtung der Kettensegmente nicht so hohe Orientierungsgrade erreichen kann wie bei den Proben ohne Silikonöl.

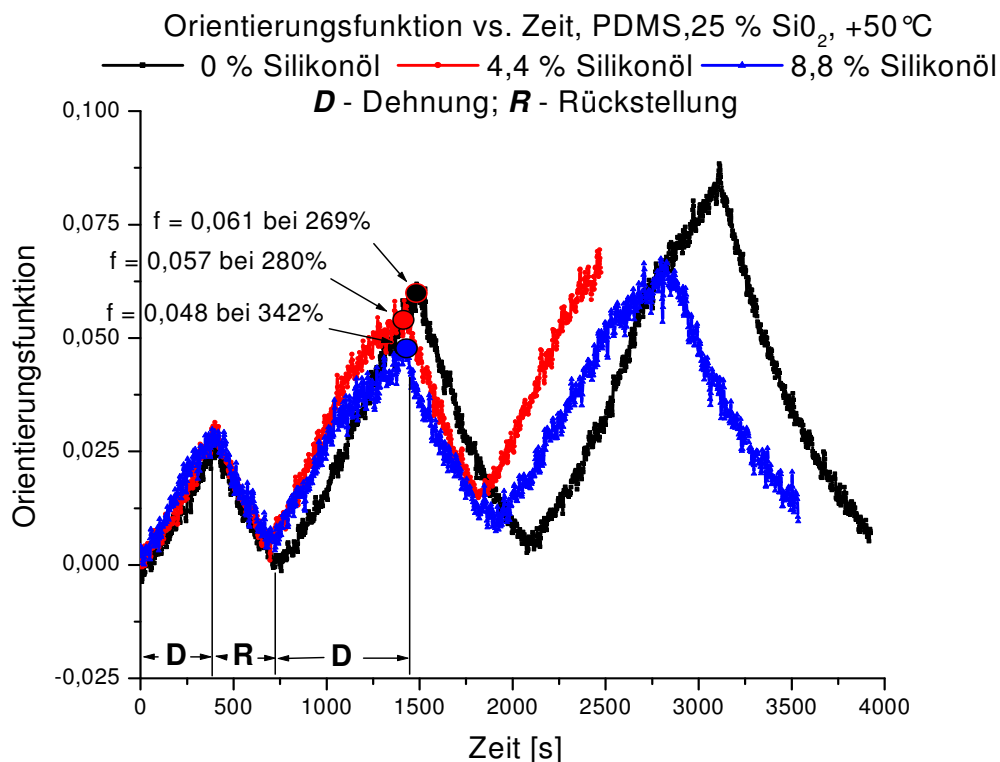


Abbildung 5.16: Orientierungsfunktion als Funktion der Zeit von PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (50 °C)

In der Abb. 5.17 ist die Kristallinität bzw. die Konformationsregularität als Funktion der Zeit dargestellt. Im Gegensatz zur Orientierungsfunktion sind die

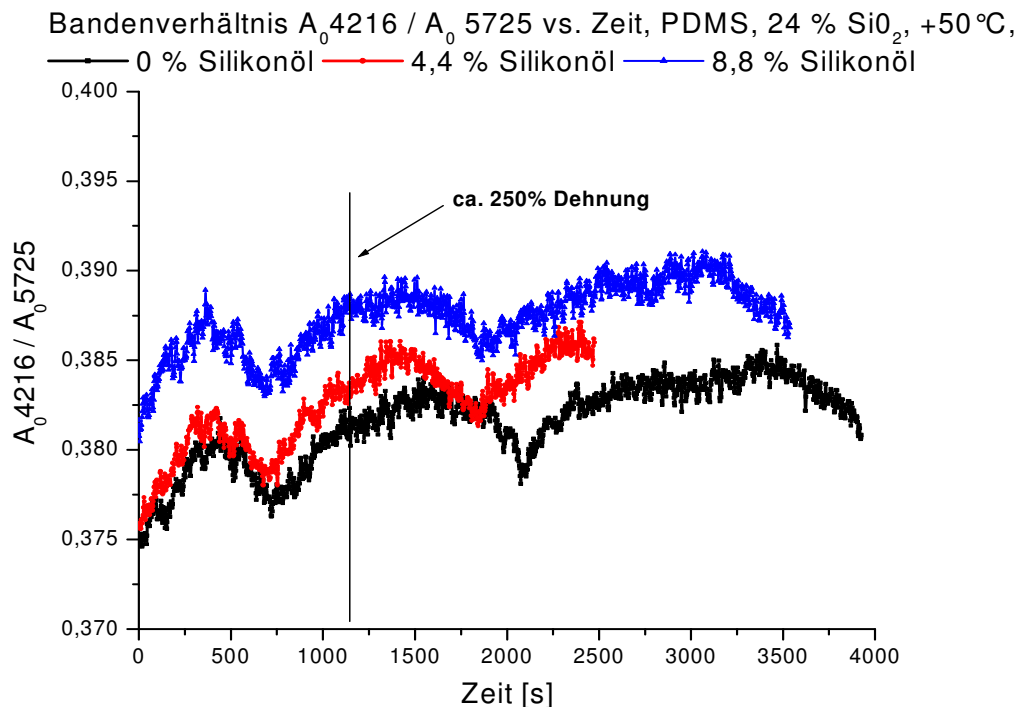


Abbildung 5.17: Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (50 °C)

Unterschiede hier bereits bei den nicht gedehnten Proben zu beobachten. Sie sind zwischen den Proben mit 0% bzw. 4,4% Silikonölgehalt zwar nicht sehr groß, machen sich aber bei der Probe mit 8,8% Silikonölgehalt bemerkbar. Das beruht vermutlich auf der Tatsache, dass die Beweglichkeit der Polymerketten mit steigendem Silikonölgehalt zunimmt. Die Polymermoleküle können sich dank höherer Bewegungsfreiheit besser ordnen, was sich in einer zunehmenden Konformationsregularität widerspiegelt. Es konnte nur eine sehr kleine dehnungsinduzierte Erhöhung der Konformationsregularität festgestellt

werden: die Zunahme bei 250% Dehnung ist klein und beträgt bei allen Proben bezogen auf den gewählten Index im Schnitt ca. 0,007 (Abb. 5.17). Der Ordnungsgrad nimmt bei der Rückstellung wieder ab, wobei eine geringfügige Irreversibilität beobachtet werden kann. Das weist darauf hin, dass die dehnungsinduzierten Veränderungen des Ordnungszustandes im PDMS-Netzwerk nicht signifikant von der Silikonölgabe abhängen.

Die Abbildungen 5.18-5.23 stellen die mechanischen und spektroskopischen Ergebnisse ausgewählter Dehnungsmessungen für PDMS-Proben ohne und mit Silikonöl bei +24 °C vor.

Wie bei den Messungen bei +50 °C, hängt die Spannung sehr stark vom Silikonölgehalt ab und steigt bei 150% Dehnung von 1,38 MN/m² (PDMS-Probe mit 8,8% Silikonöl) bis auf 2,38 MN/m² (PDMS-Probe ohne Silikonöl) (schwarzer, roter und blauer Punkte in Abb. 5.21).

Die Orientierung der Kettensegmente bei +24 °C fällt von 0,082 (PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt) auf 0,055 (PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt) (schwarzer, roter und blauer Punkte in Abb. 5.22, bei 400% gedehnten PDMS-Folien) Das kann wieder auf den Weichmachereffekt zurückgeführt werden, denn die Makromoleküle können bei Raumtemperatur dank der Anwesenheit von Silikonöl aneinander abgleiten und so der Kraft bei der Dehnung etwas ausweichen. Die Folgen sind kleiner werdende inter- und intramolekulare Spannungen im Polymernetzwerk und dieser Effekt spiegelt sich auch in den Orientierungsfunktionswerten wider.

In der Abbildung 5.23 sind die Ergebnisse für den Index der Kristallinität/Konformationsregularität für die Dehnungsmessungen bei Raumtemperatur dar-

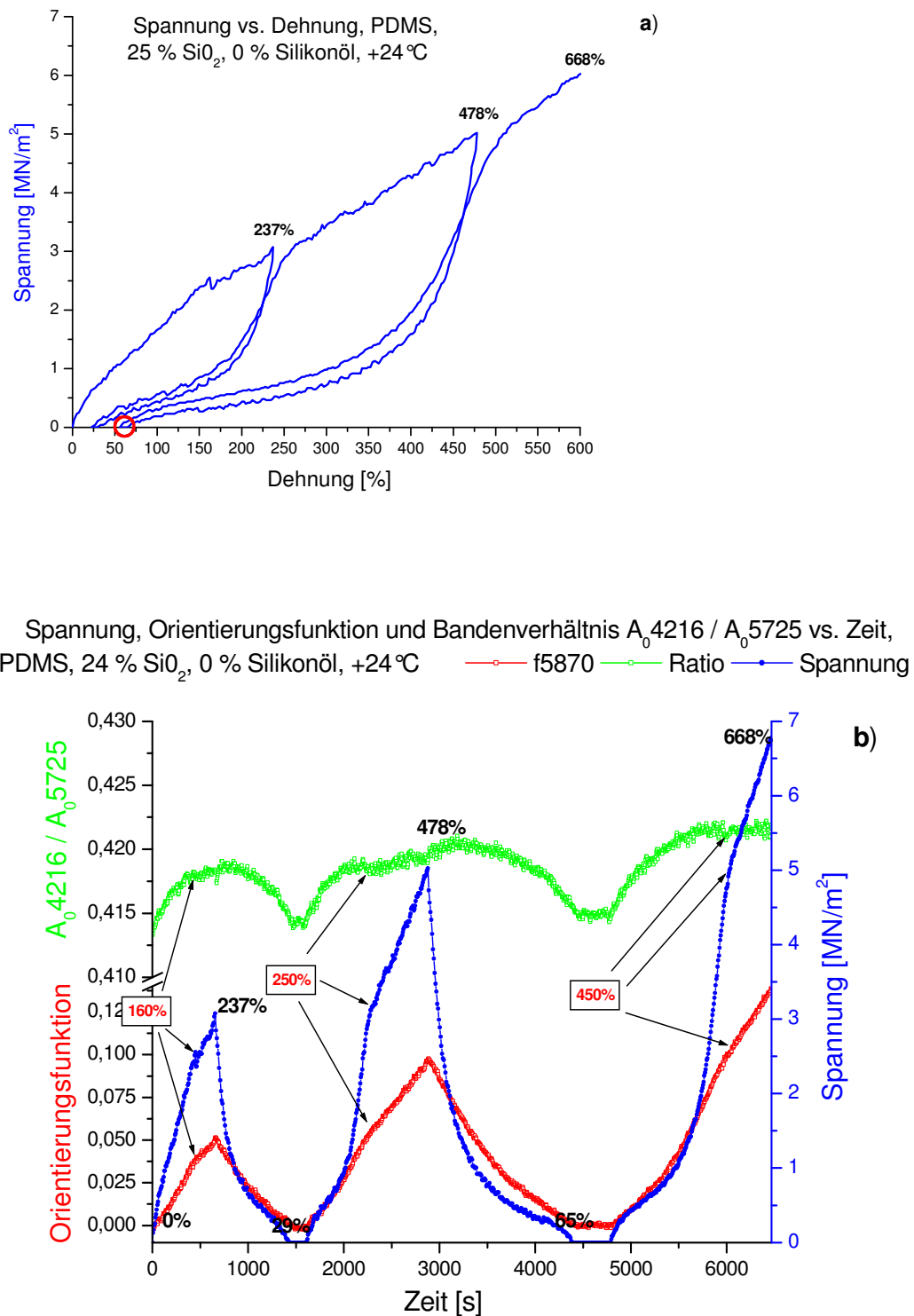


Abbildung 5.18: PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei +24 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_{0,4216} / A_{0,5725}$ als Funktion der Zeit

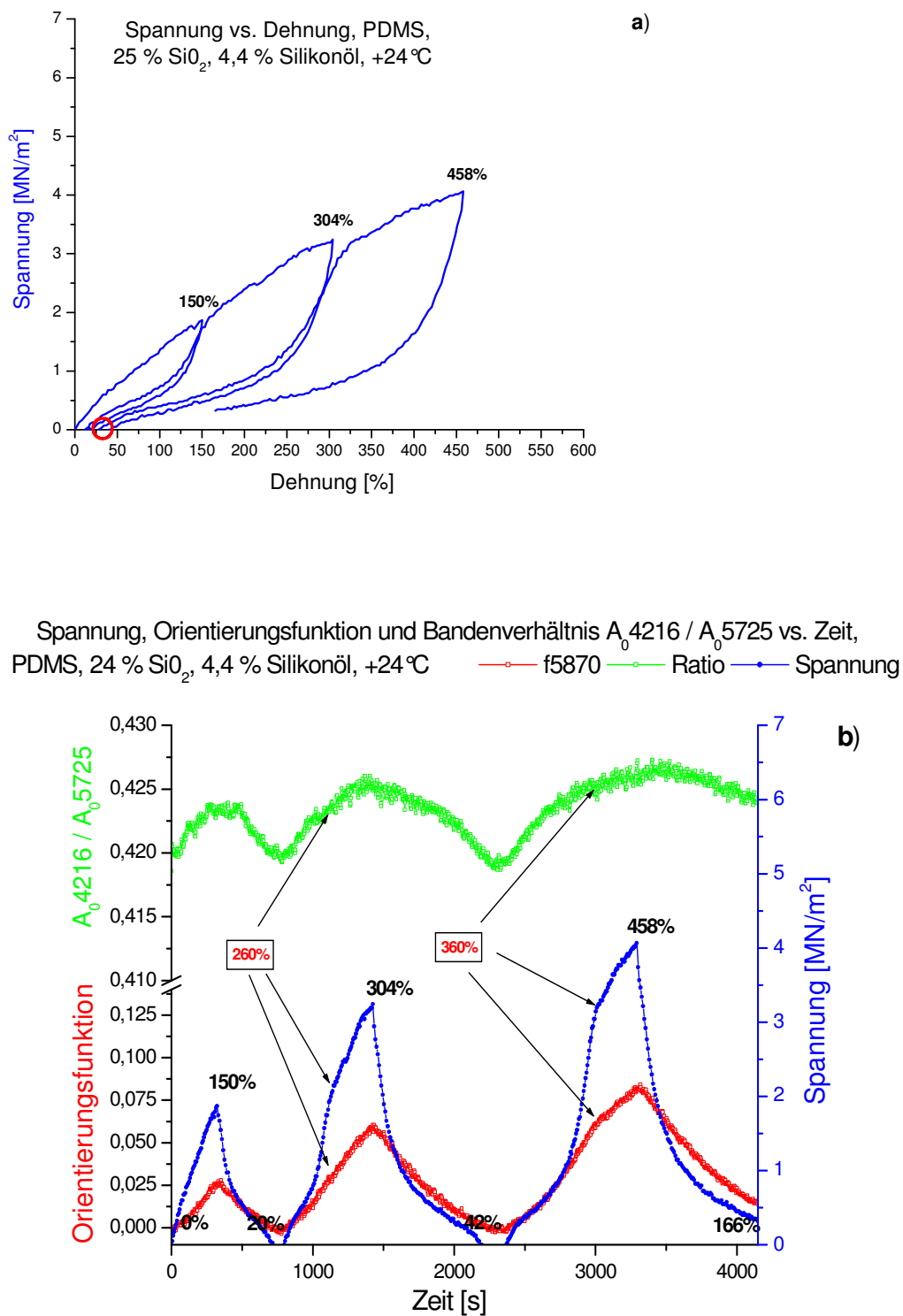


Abbildung 5.19: PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei +24 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit

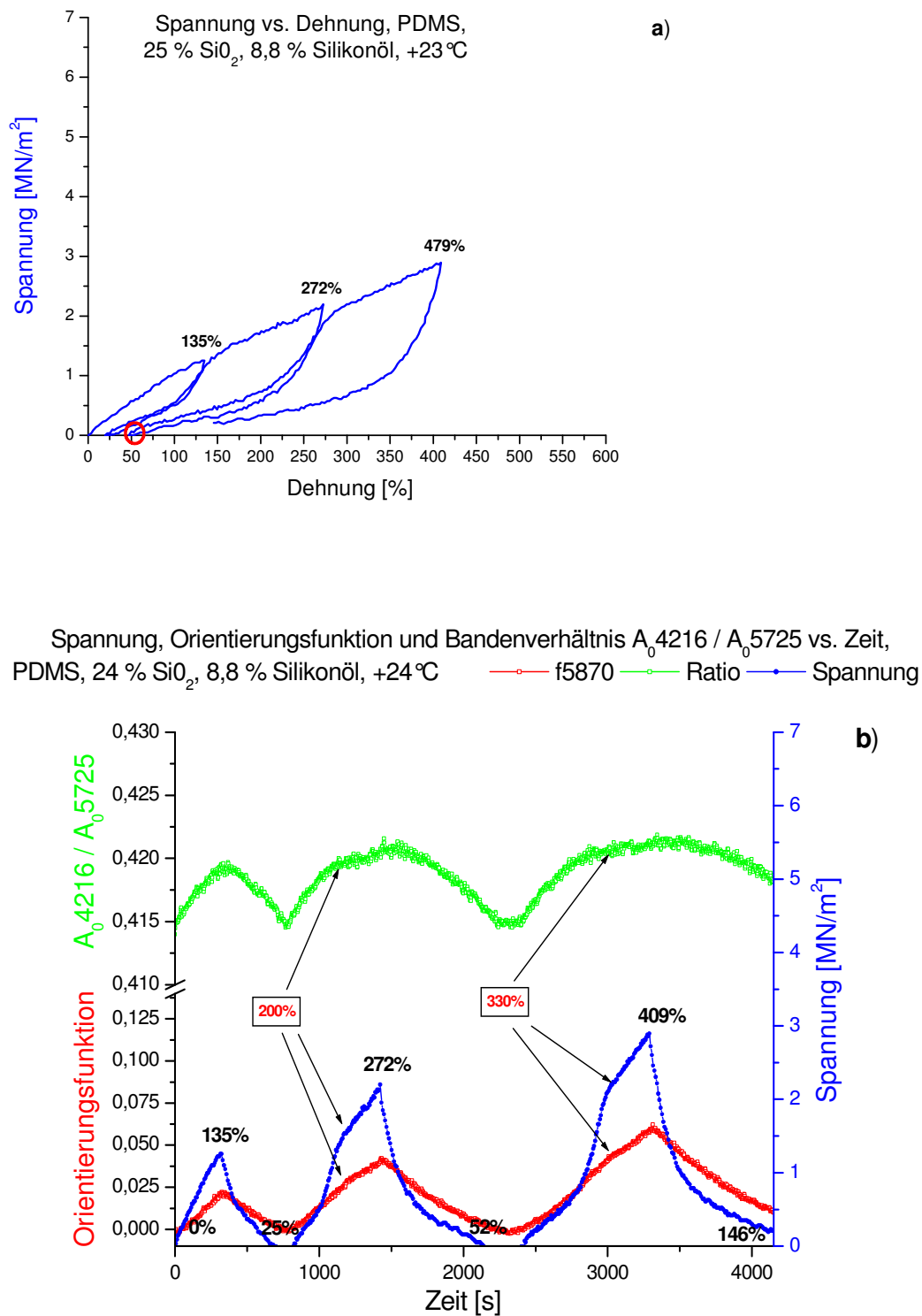


Abbildung 5.20: PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei +24 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

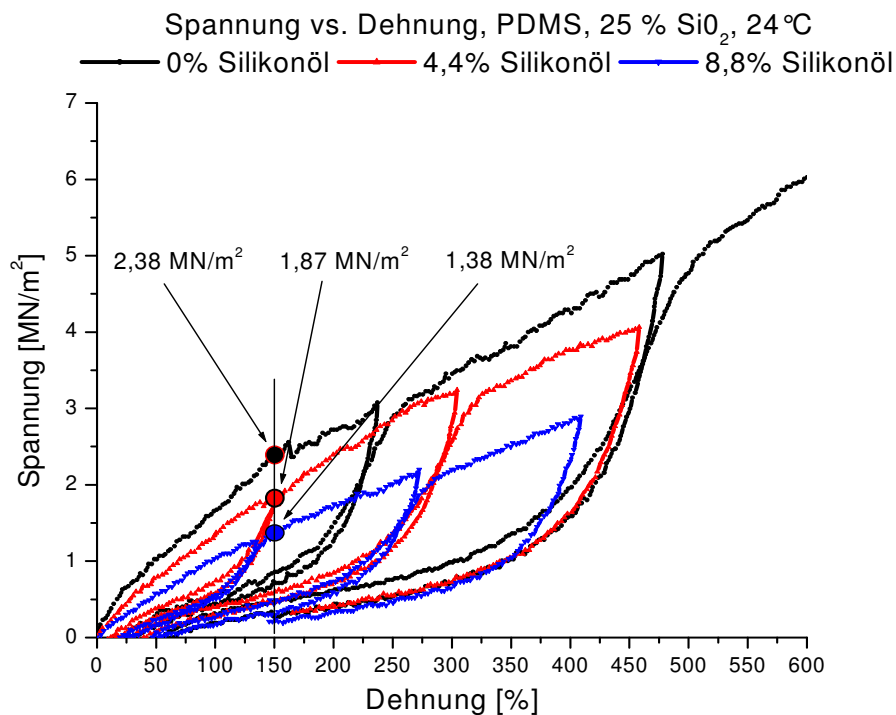


Abbildung 5.21: Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei + 24 °C von PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt

gestellt. Aufgrund der unvermeidbaren Schwankungen während der Dehnungsmessungen fallen die Unterschiede in der Konformationsregularität nicht gestreckter Proben bei den ausgewählten Messungen nicht so deutlich aus, wie es bei anderen Temperaturen der Fall ist. Ausgehend von mehreren Wiederholungsmessungen lässt sich die unwiderlegliche Aussage machen, dass der Ordnungszustand im ungedehnten Zustand mit zunehmendem Silikonölgehalt ebenfalls zunimmt. Die Zunahme des Kristallinitätsindex ist klein und beträgt bei 400% gedehnten PDMS-Proben lediglich 0,009. Außerdem, wurde keine signifikante Irreversibilität bei den Proben mit und ohne Silikonöl für die Orientierung der Kettensegmente und den Ordnungszustand festgestellt. Im Zusammenhang mit der beobachteten Restdeformation ist es aber

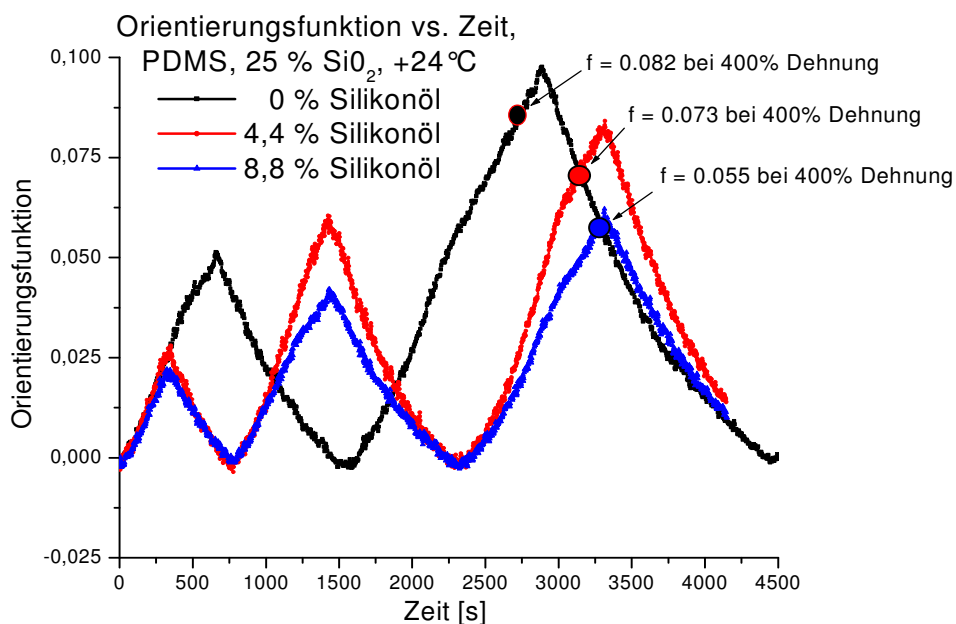


Abbildung 5.22: Orientierungsfunktion als Funktion der Zeit für PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (24 °C)

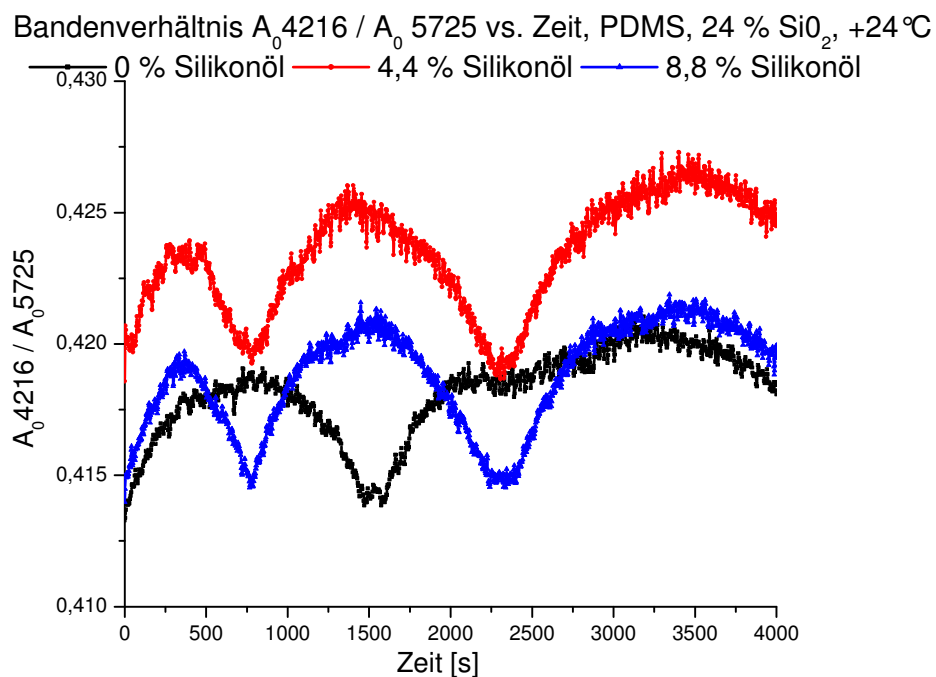


Abbildung 5.23: Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (24 °C)

denkbar, dass die durch Deformation bedingten Veränderungen im Polymernetzwerk auf die zerstörten Bindungen zwischen den Polymermolekülen und den SiO_2 -Partikeln zurückgeführt werden können.

Die Abbildungen 5.24-5.29 stellen die mechanischen und spektroskopischen Ergebnisse ausgewählter Dehnungsmessungen von PDMS-Proben ohne und mit Silikonölzusatz bei 0°C vor.

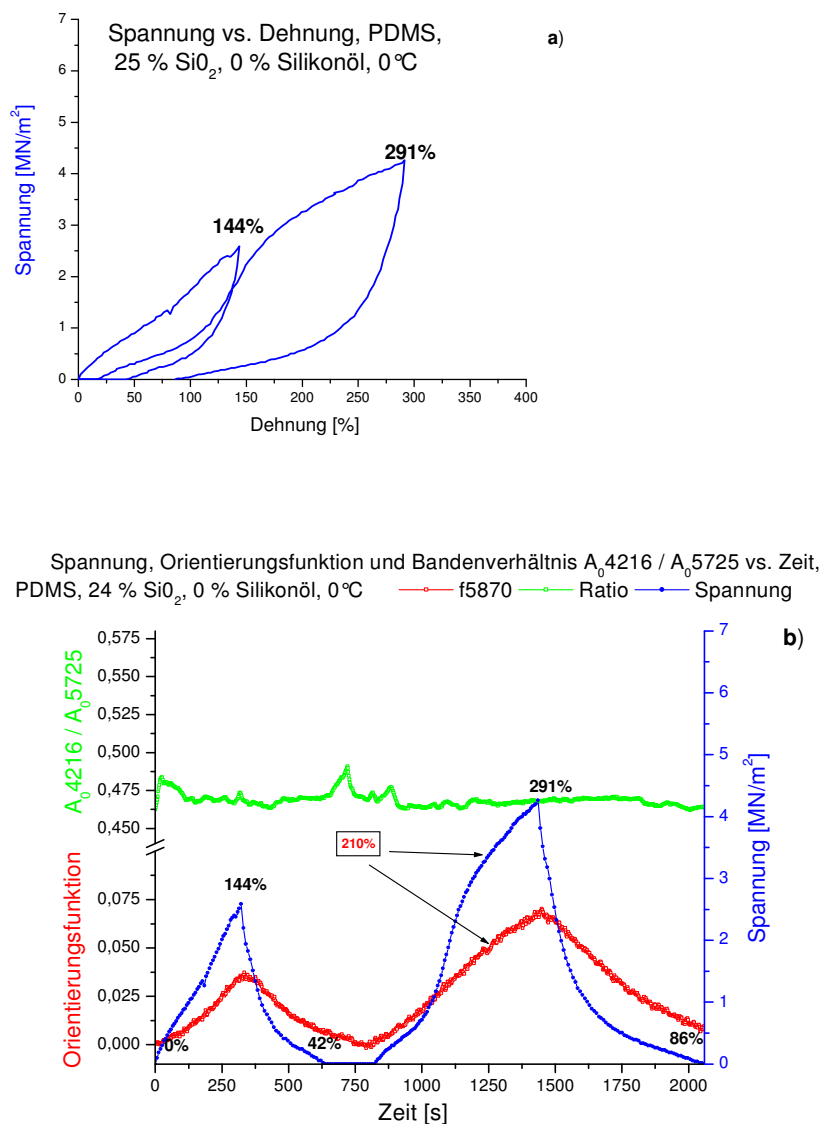


Abbildung 5.24: PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 0°C , b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

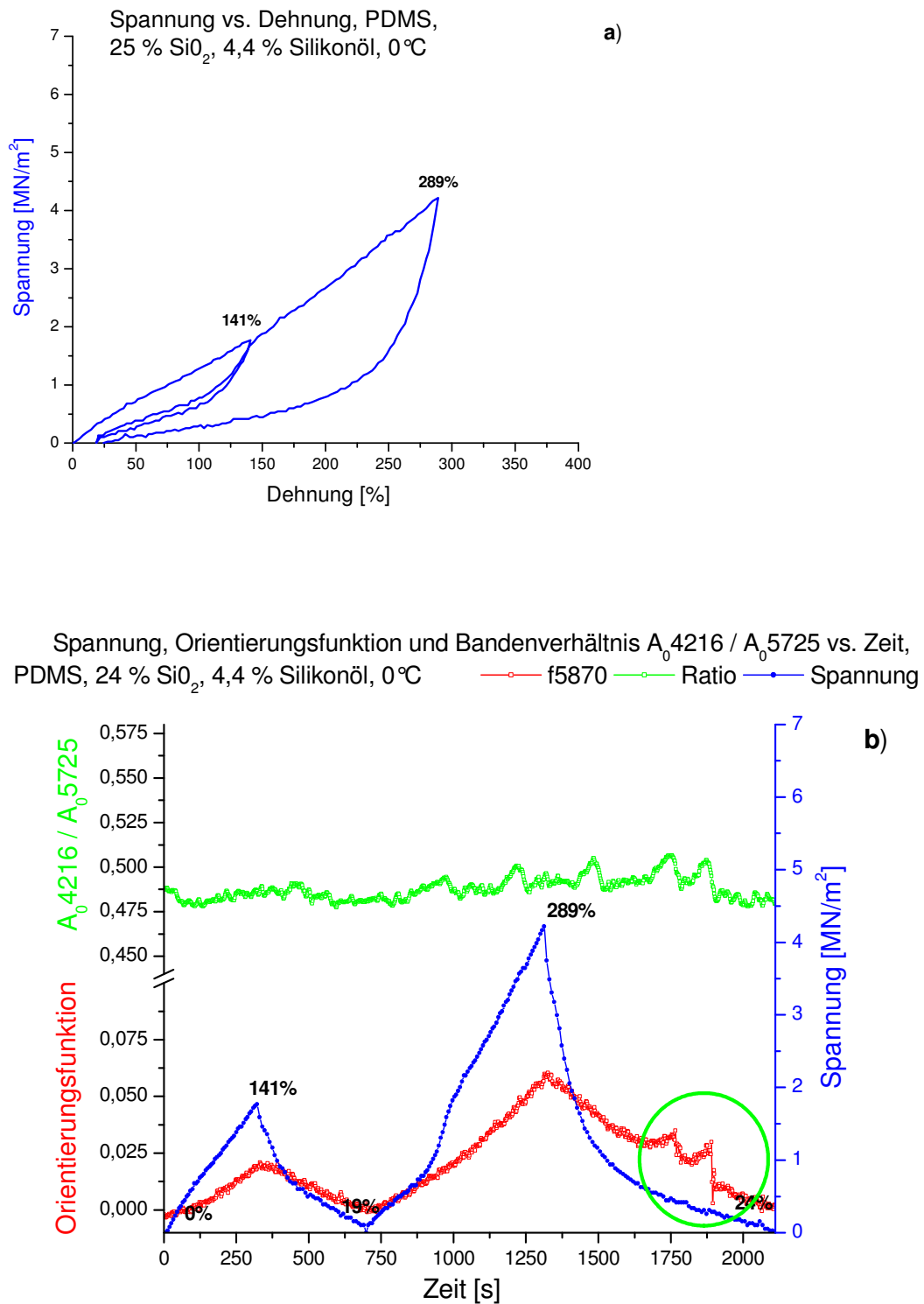


Abbildung 5.25: PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 0 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

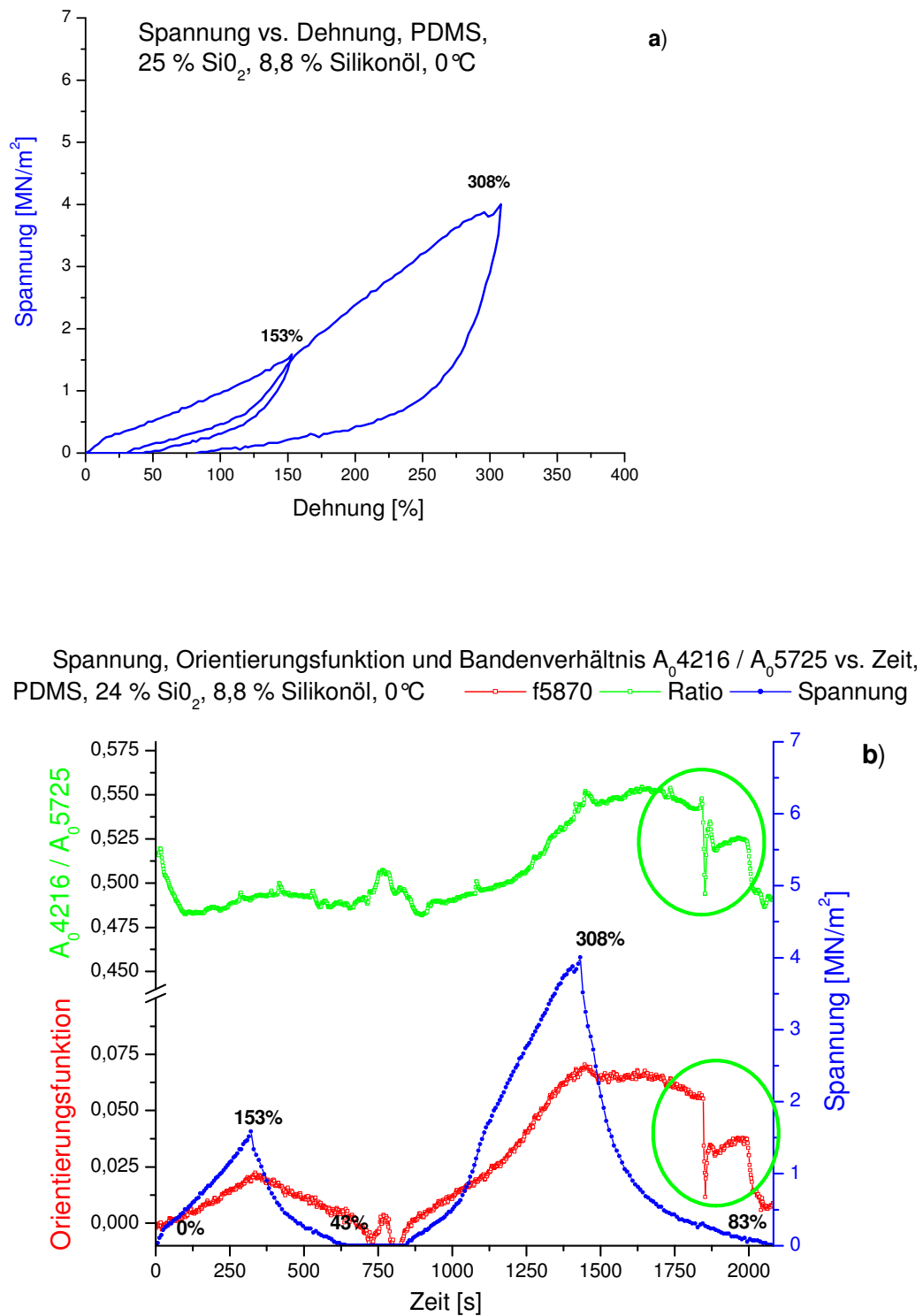


Abbildung 5.26: PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei 0 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_0 4216 / A_0 5725$ als Funktion der Zeit

Wie bei den Messungen bei +50 °C und +24 °C beobachtet wurde, nimmt die Spannung mit zunehmender Silikonölkonzentration ab: bei 175% Dehnung beläuft sich der Spannungswert bei der Probe ohne Silikonöl auf 2,86 MN/m² (schwarzer Punkt in Abb. 5.27); fällt dann bei der Probe mit 4,4% Silikonölgehalt auf 2,29 MN/m² (roter Punkt in Abb. 5.27) und nimmt schließlich den niedrigsten Wert von 1,95 MN/m² bei der Probe mit 8,8% Silikonölgehalt an (blauer Punkt in Abb. 5.27). Darin spiegelt sich der Weichmachereffekt des Silikonöls wider.

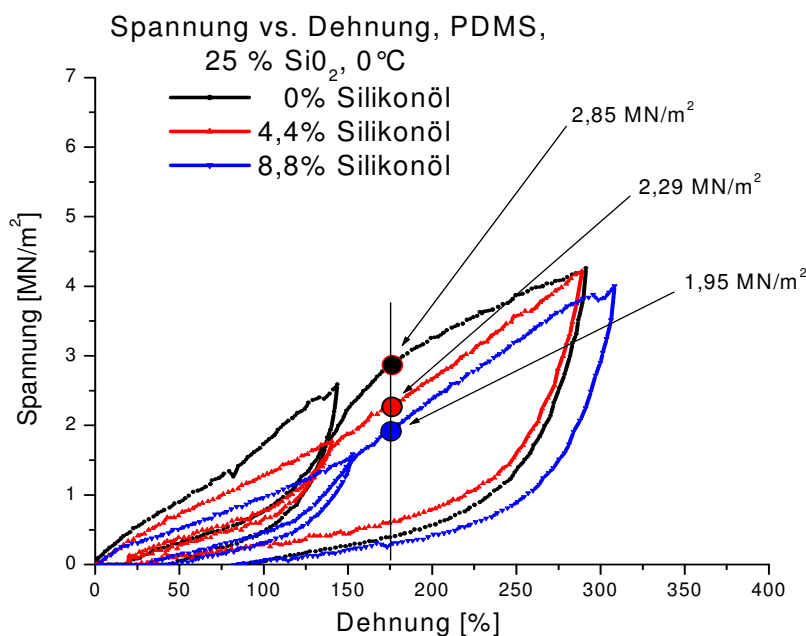


Abbildung 5.27: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei 0 °C von PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt

Aus der Abb. 5.28 geht hervor, dass die Orientierung der Polymerketten mit steigendem Silikonölgehalt kleiner wird: sie nimmt den Wert von 0,036 bei der Probe ohne Silikonöl (schwarzer Punkt, bei 144% gedehnter PDMS-Folie) an, fällt auf 0,020 bei der Probe mit 4,4% Silikonölgehalt (roter Punkt, bei 143%

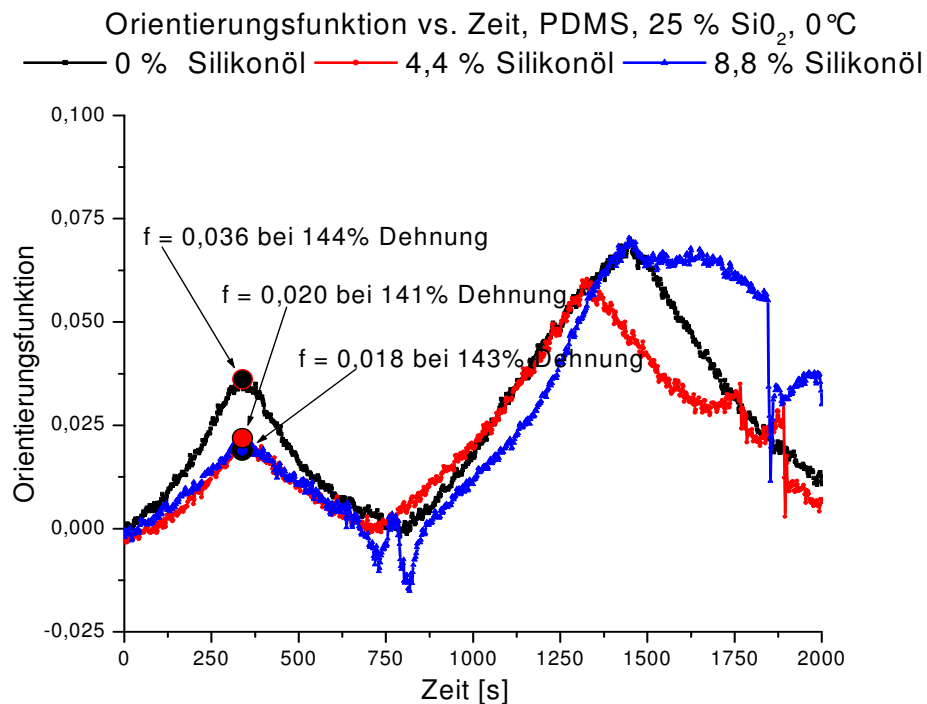


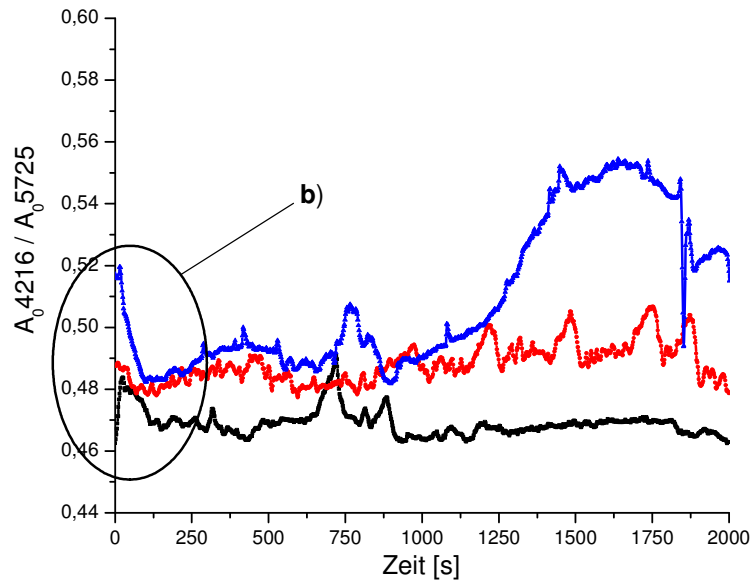
Abbildung 5.28: Orientierungsfunktion als Funktion der Zeit von PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (0 °C)

gedehnter PDMS-Folie) und nimmt schließlich den Wert von 0,018 bei der Probe mit 8,8% Silikonölgehalt (blauer Punkt, bei 141% gedehnter PDMS-Folie).

Die Konformationsregularität in der Polymermatrix steigt bei den ungedehnten Poly(dimethylsiloxanen) mit zunehmendem Silikonölgehalt. Im Unterschied zu den Dehnungsmessungen bei höheren Temperaturen werden vermutlich bereits bei 0 °C geordnete Strukturen gebildet. Wie aus Abb. 5.29a hervorgeht, sind diese Strukturen allerdings nicht klar geordnet. Der wahrscheinliche Grund dafür ist die gleichzeitige Existenz von unter dem Einfluß der Temperatur gebildeten geordneten Strukturen (sowohl lamellarer als auch fib-

rillärer Natur)³⁵. Von besonderem Interesse ist der in Abb. 5.29b detailliert dargestellte Ausschnitt.

Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ vs. Zeit, PDMS, 24 % SiO_2 , 0 °C,
 — 0 % Silikonöl — 4,4 % Silikonöl — 8,8 % Silikonöl



Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ vs. Zeit, PDMS, 24 % SiO_2 , 0 °C,
 — 0 % Silikonöl — 4,4 % Silikonöl — 8,8 % Silikonöl

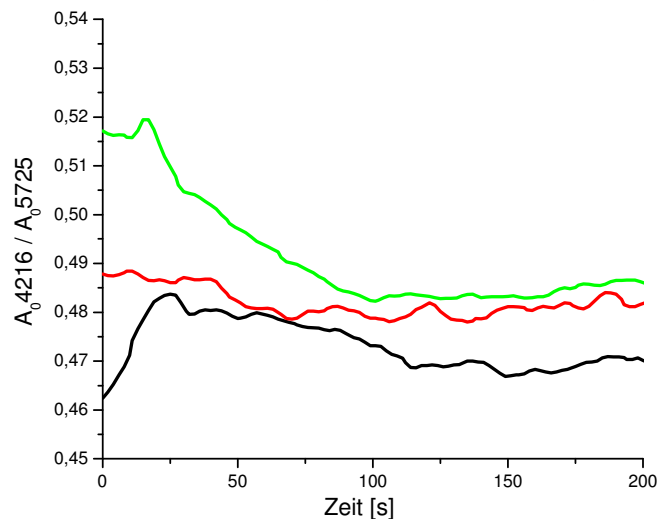


Abbildung 5.29: a) Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt, b) detaillierter Ausschnitt (0 °C)

Das Verhalten der Konformationsregularität zu Beginn der Dehnung lässt vermuten, dass der Anteil an fibrillären Strukturen bei der Probe ohne Silikonölzugabe eine größere Rolle spielt, als der lamellare Anteil. Die schon bei nicht gedehnten PDMS-Folien ohne Silikonölzusatz vorhandene Ordnung wird zuerst mit der Dehnung größer und nimmt dann wieder ab, weil die geordneten Bereiche im Netzwerk teilweise zerstört werden. Bei der Probe mit 8,8% Silikonöl fällt dagegen der Anteil von lamellaren Strukturen mehr ins Gewicht, denn die unter Temperatureinfluss entstandene Struktur nimmt mit der Dehnung wieder ab (Abb. 5.29b, blaue Kurve). Diese Abnahme des Ordnungszustandes bedeutet positive Orientierung der Polymerkette zur Dehnungsrichtung. Bei der Probe mit 4,4% Silikonölgehalt ist denkbar, dass verschiedene, kristalline Strukturtypen in ungefähr gleichem Maße im Polymernetzwerk zu Beginn der Messung vorhanden sind, weil weder eine Erhöhung noch ein Abfall dieses Parameters während der Dehnung festgestellt wurde.

Außerdem wurden bei den Proben ohne Weichmacherzusatz keine wesentlichen dehnungsinduzierten Änderungen im Ordnungszustand festgestellt. Allgemein weist der Verlauf der Konformationsregularität bei den Proben mit 0% und 4,4% Silikonöl darauf hin, dass die zu Beginn der Dehnungsmessungen gebildete Struktur bei der Dehnung erhalten bleibt.

Bei der Probe mit 8,8% Silikonölgehalt fällt auf, dass das Bandenverhältnis $A_0\ 4216\ \text{cm}^{-1}/A_0\ 5725\ \text{cm}^{-1}$ während des zweiten Dehnungszyklus plötzlich sprunghaft zunimmt (Abb. 5.29a, blaue Kurve). Eine denkbare Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Dehnung bei 0°C eine wesentliche Zunahme an Ordnungszustand/Kristallinität nur bei den PDMS-Proben hervorrufen kann, bei denen die Beweglichkeit der Segmente durch Anwesenheit von

Weichmacher erleichtert wird und sich die Moleküle leichter aneinander reihen können. Das spiegelt sich im Ordnungszustand wider.

Es sind einige Artefakte an den Kurven in Abb. 5.25b, 5.26b, 5.28 und 5.29a zu beobachten, die wieder auf Apparaturfehler zurückgeführt werden können (grüne Kreise).

Die Abbildungen 5.30-5.35 präsentieren die mechanischen und spektroskopischen Ergebnisse für die Dehnungsmessungen der PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt bei -20 °C.

Auffallend ist, dass die Spannung mit steigendem Silikonölgehalt im Gegensatz zu den Messungen bei höheren Temperaturen zunimmt (Abb. 5.33): bei der Probe ohne Weichmacherzusatz wurde eine Spannung von 1,90 MN/m² festgestellt; bei der Probe mit 4,4% Silikonölgehalt steigt die Spannung auf 3,22 MN/m²; schließlich erreicht die Spannung bei der Probe mit 8,8% Weichmachergehalt den Wert von 3,75 MN/m² (jeweils bei 50% gedehnter PDMS-Folie).

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen liefern die Abbildungen 5.34 und 5.35. In der Abb. 5.35 ist zu beobachten, dass die Anfangskonformationsregularität/Anfangskristallinität mit steigendem Silikonölgehalt zunimmt. Wie auch bei höheren Temperaturen wurde eine dehnungsinduzierte Konformationsregularität beobachtet. Der Zuwachs an Kristallinität ist allerdings im Vergleich zur a priori vorhandenen Kristallinität sehr klein. Es sind aber wesentliche Unterschiede im Verhalten verschiedener PDMS Proben zu erkennen: die Kristallinität in der Polymermatrix nimmt bei den Proben mit Silikonöl mit der Dehnung zu und fällt dann bei Rückstellung wieder ab (Abb. 5.35).

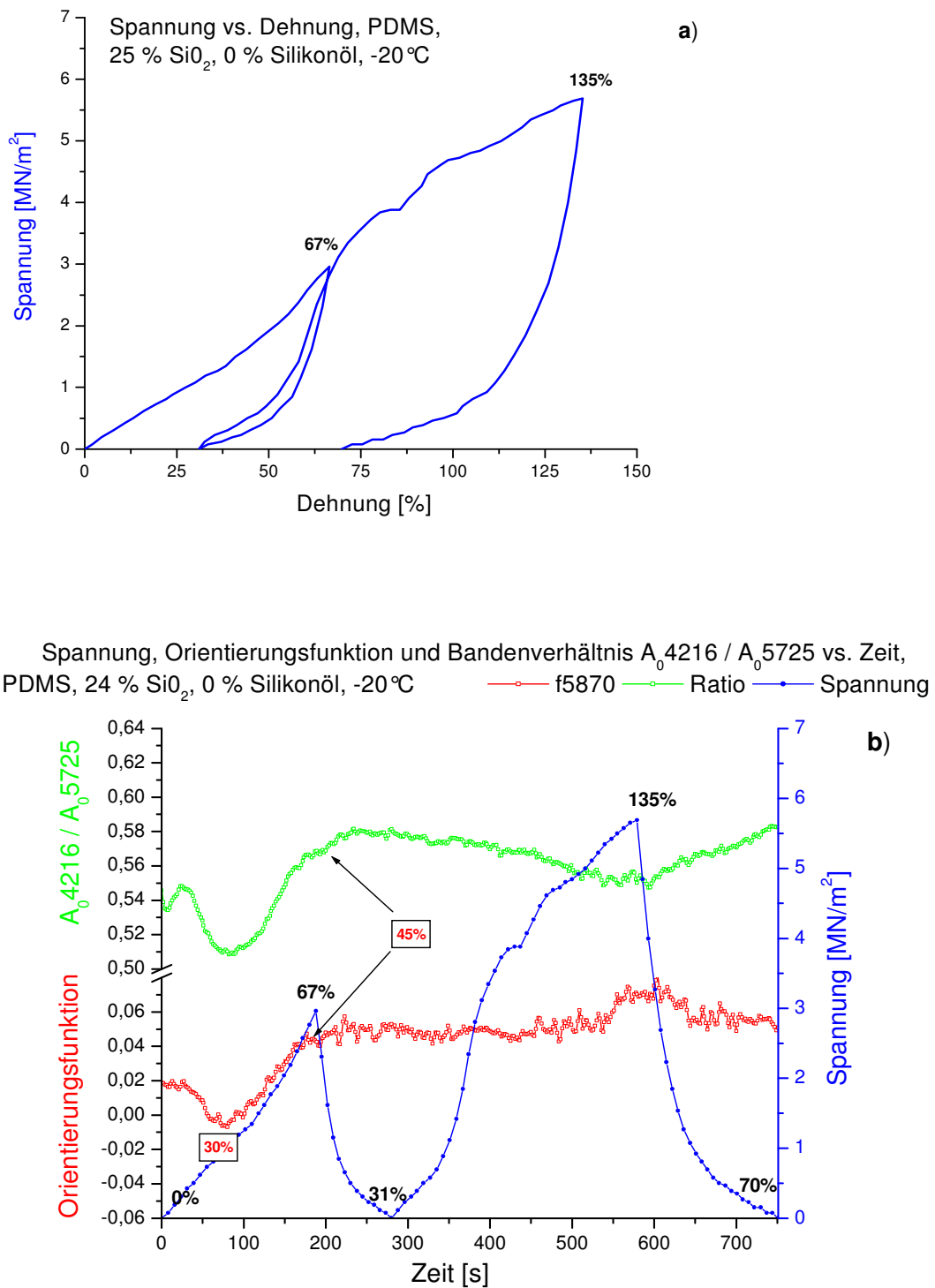


Abbildung 5.30 : PDMS-Probe ohne Silikonöl: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei -20 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

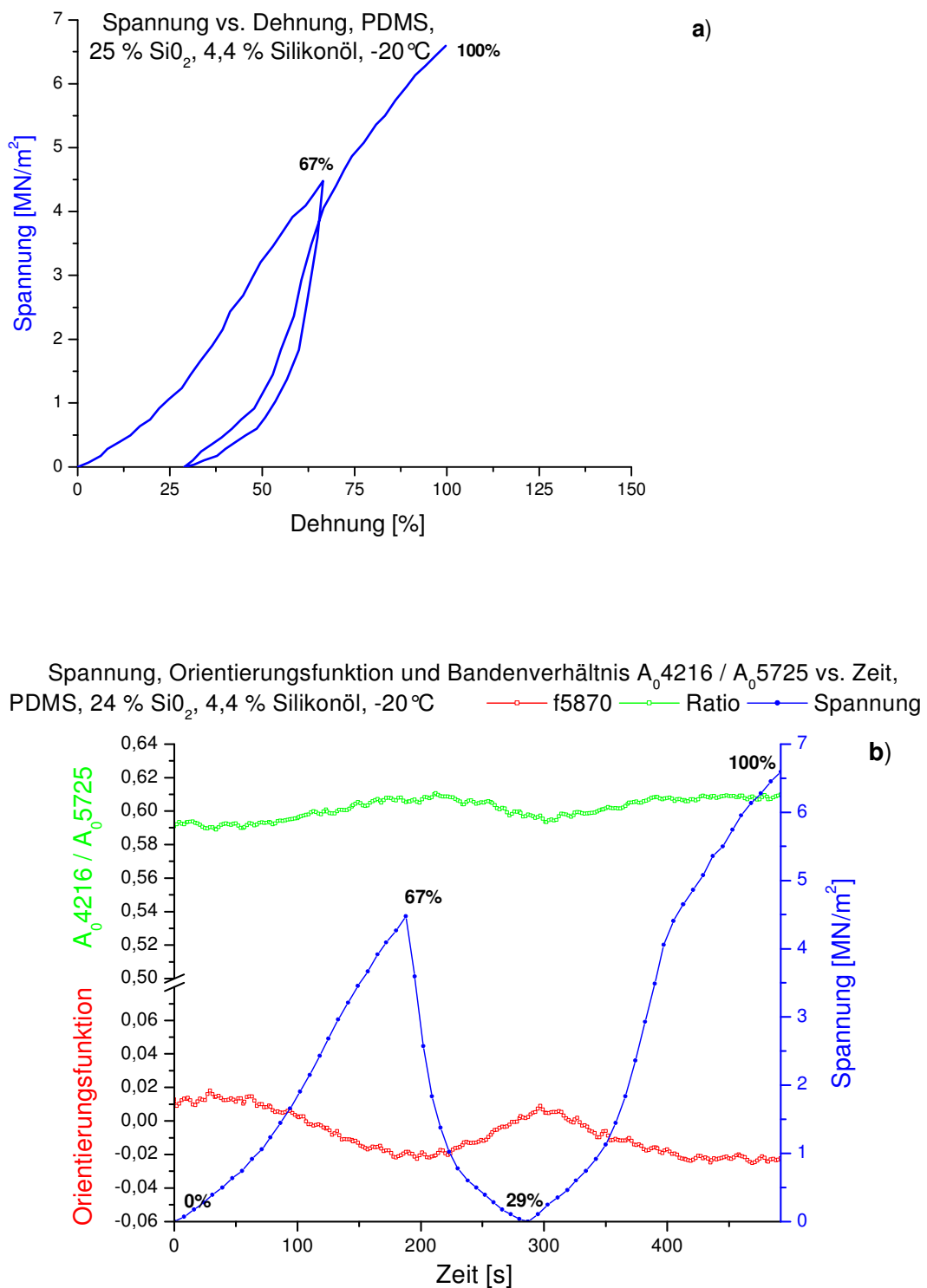


Abbildung 5.31 : PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei -20 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_0 4216 / A_0 5725$ als Funktion der Zeit

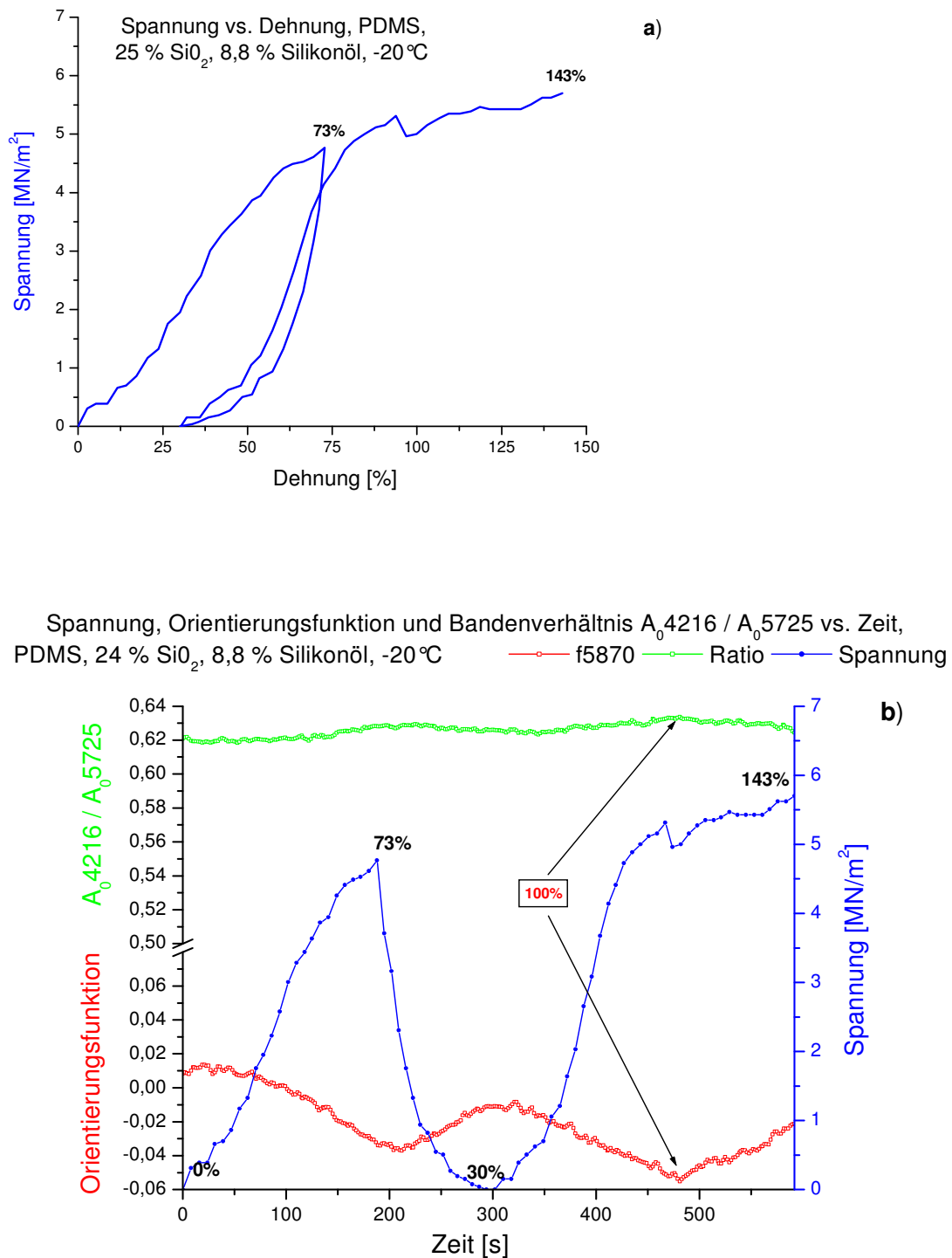


Abbildung 5.32: PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei -20 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

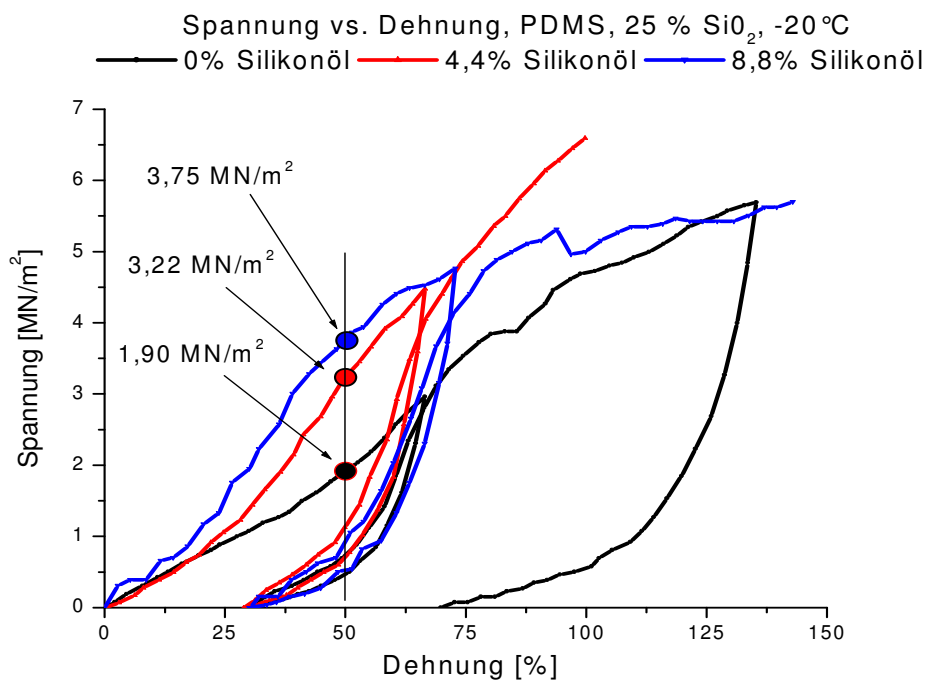


Abbildung 5.33: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (-20 °C)

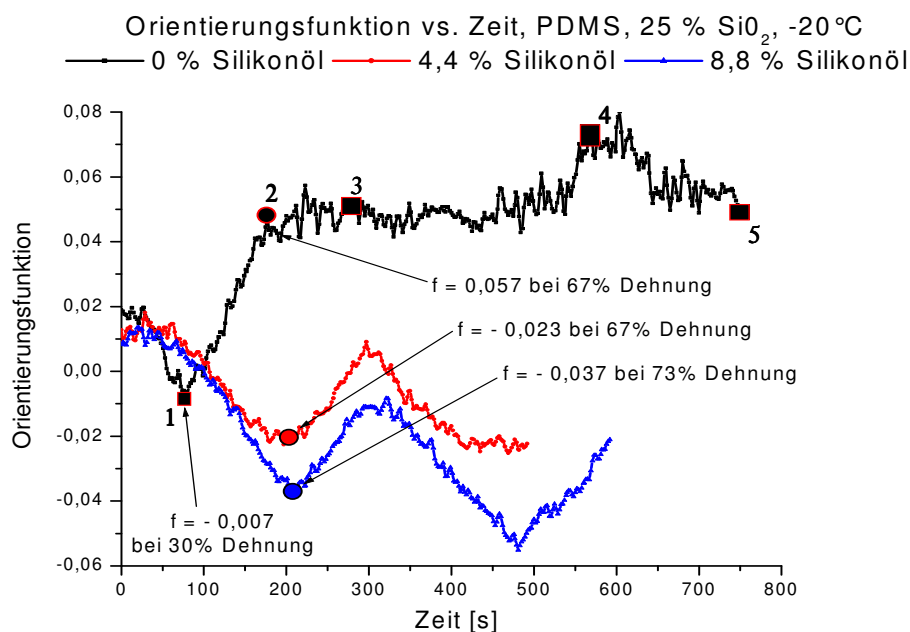


Abbildung 5.34: Vergleich der Orientierungsfunktionen als Funktion der Zeit für PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (-20 °C)

Die Orientierungsfunktion nimmt aber während der Dehnung ab (Abb. 5.34) und steigt bei der Rückstellung wieder an. Das deutet darauf hin, dass die vor der mechanischen Behandlung vorliegenden kristallinen Bereiche einen lamellaren Charakter haben. Das trifft am stärksten die Probe mit 8,8% Silikonölgehalt: die Orientierungsfunktion beträgt -0,037 bei einer 73% gedehnten PDMS-Folie. Bei der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt (bis 67% gedehnte PDMS-Folie) wurde schon eine deutlich höhere Orientierungsfunktion beobachtet: -0,023. Bei Rückstellung desorientieren sich die lamellaren Bereiche wieder: die Probe wird wieder isotrop. Die Orientierungsfunktionskurve der Probe mit 8,8% Weichmachergehalt weist vor dem Erreichen der maximalen Dehnung im 2. Dehnungszyklus einen Umkehrpunkt auf, der bei ca.100% Dehnung liegt. Danach steigt der Wert der Orientierungsfunktion mit zunehmender Dehnung wieder an. Vermutlich werden die dehnungsinduzierten lamellaren Bereiche zum Teil gebrochen, die Kettenmoleküle reihen sich dann so aneinander, dass die entstehenden Strukturen einen fibrillären Charakter haben.

Zur Auswertung der Orientierungsfunktion wurde die $2 \times \nu(\text{CH}_3)$ bei 5872 cm^{-1} herangezogen. Sie besitzt ein Übergangsmoment senkrecht zur Polymerkettenachse. Die negative Orientierung ist daher charakteristisch für lamellare geordnete Bereiche. Das in der Polymermatrix vorhandene Silikonöl kann deren Entstehung fördern. Dagegen ist in Abwesenheit des Weichmachers die Beweglichkeit der Makromoleküle in der Polymermatrix begrenzt. Deshalb entstehen überwiegend fibrilläre kristalline Strukturen.

Der Verlauf des Bandenverhältnisses $A_{0\ 4216}/A_{0\ 5725}$ und der Orientierungsfunktion bei der Probe ohne Silikonöl unterscheidet sich deutlich von dem der

Silikonproben mit Weichmacherzugabe. Bei der PDMS-Folie mit 0% Silikonölgehalt wurde bis zu 30% Dehnung eine Abnahme der Kristallinität beobachtet (Abb. 5.35). Gleichzeitig nahm die Orientierungsfunktion der Kettensegmente ebenfalls ab (Abb. 5.34), was auf die partielle Zerstörung lamellarer Kristallite hindeutet. Danach nimmt die Kristallinität des Polymers bis zur maximalen Dehnung des ersten Belastungszyklus zu. (Abschnitt 1-2 in Abb. 5.35). Im gleichen Dehnungsbereich steigt auch die Orientierungsfunktion an (Abschnitt 1-2, Abb. 5.34). Daher wäre es denkbar, dass die entstehenden kristallinen Strukturen einen fibrillären Charakter haben. Bei Rückstellung findet eine geringfügige Zunahme des Ordnungszustandes (Abschnitt 2-3, Abb. 5.35) bei fast gleich bleibender Orientierung (Abschnitt 2-3, Abb. 5.34) statt.

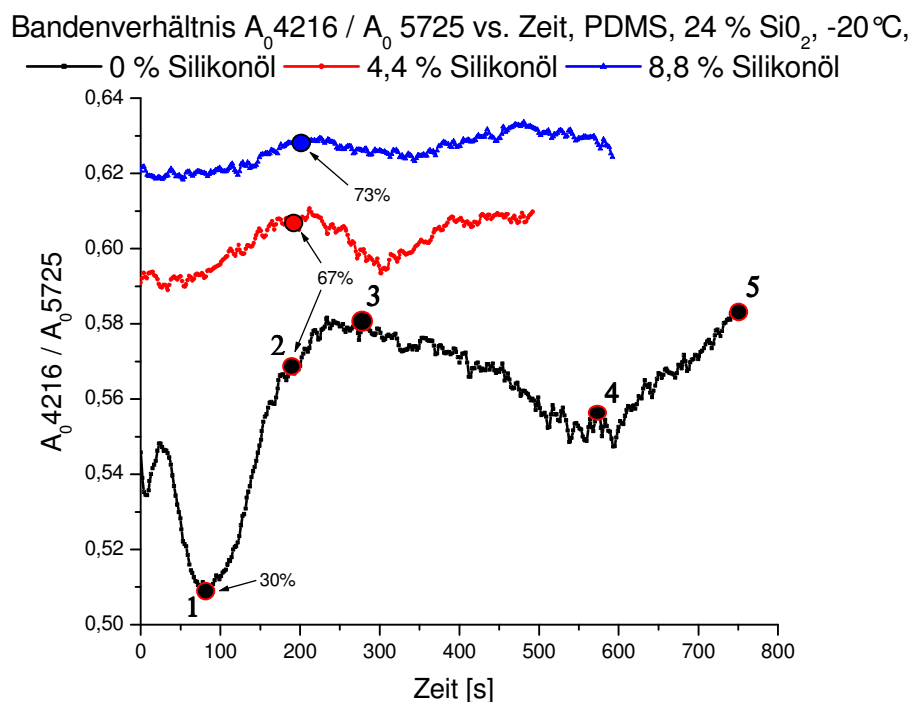


Abbildung 5.35: Vergleich der Bandenverhältnisse $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (-20 °C)

Bei Wiederdehnung nimmt das Bandenverhältnis ab (Abschnitt 3-4, Abb. 5.35), die Orientierungsfunktion steigt aber nur gegen Ende der Dehnung wieder an (Abschnitt 3-4, Bereich um 500-570 s, Abb. 5.34). Bei Rückstellung (Abschnitte 4-5 in Abbildungen 5.34 und 5.35) findet eine Zunahme des Ordnungszustandes bei gleichzeitig abnehmenden Werten der Orientierungsfunktion statt.

Zur Verdeutlichung der Änderungen, die in der PDMS-Probe ohne Silikonölzusatz bei der Dehnung und Rückstellung bei -20°C passieren, wurden die Ausschnitte aus dem während der Messung aufgezeichneten Videofilm gemacht. Dafür sind die Orientierungsfunktions- bzw. Bandenverhältniskurven gegen die Zeit noch ein Mal in der Abb. 5.36 dargestellt.

Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} vs. Zeit,
PDMS, 25 % SiO_2 , -20°C , 0 % Silikonöl,
Orientierung — B Bandenverhältnis — D

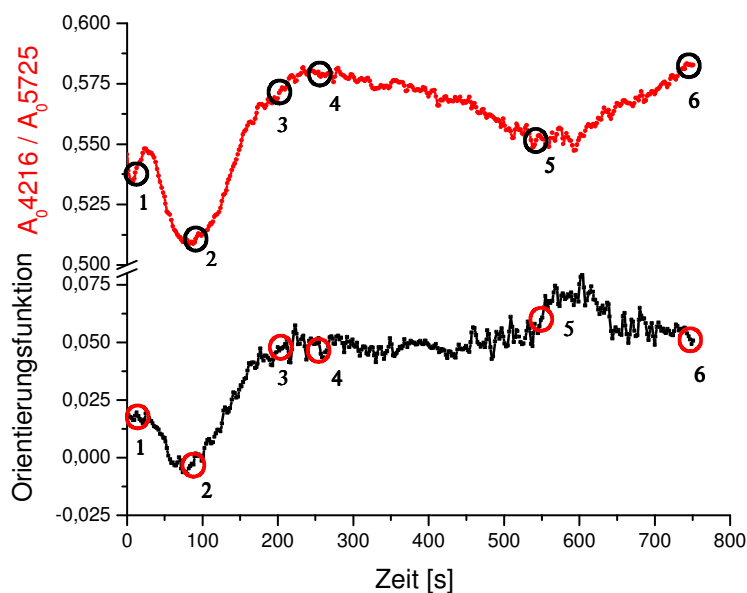


Abbildung 5.36: Gegenüberstellung der Orientierungsfunktion und des Bandenverhältnisses A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit für die PDMS-Probe ohne Silikonöl (-20°C)

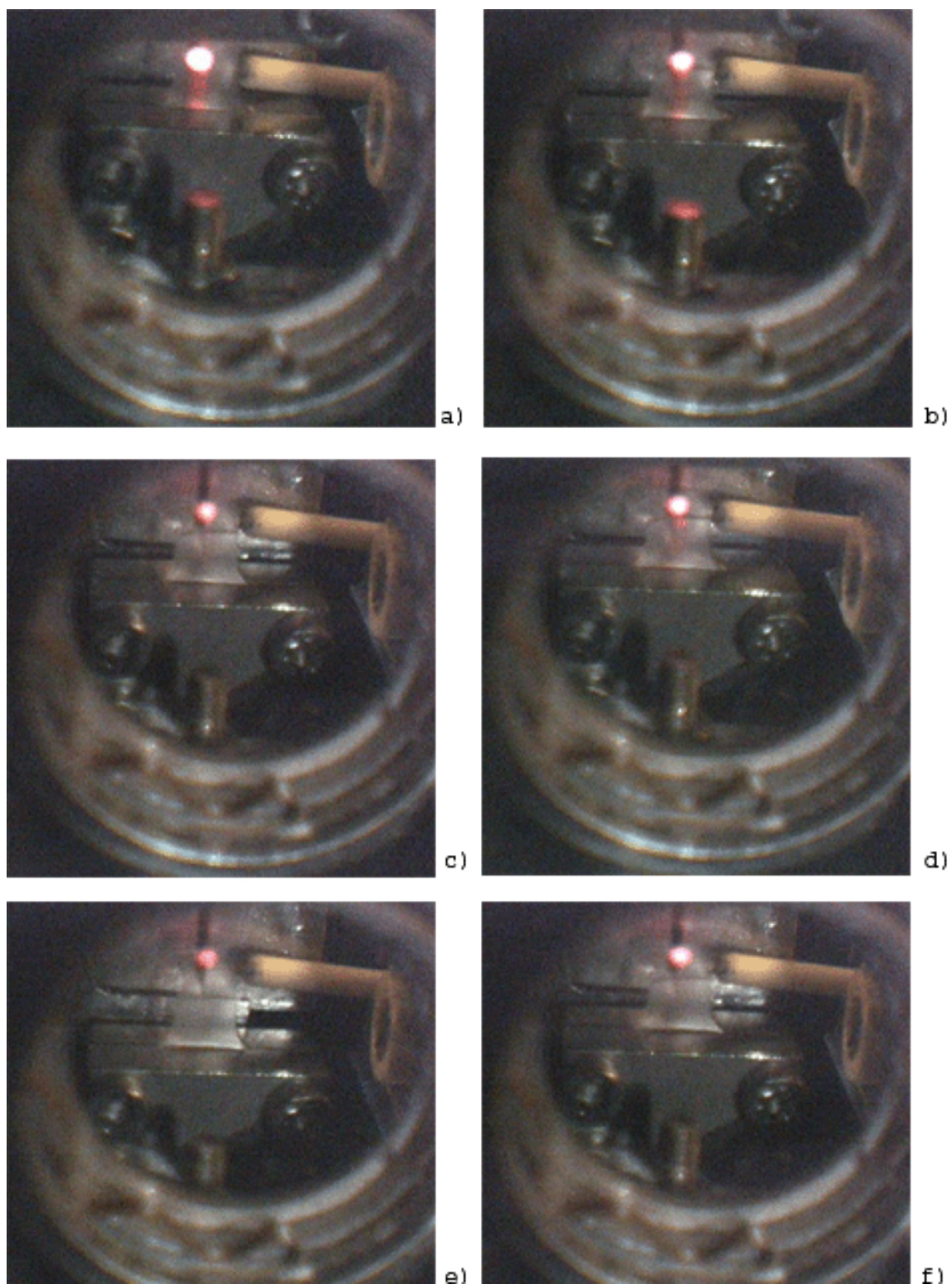


Abbildung 5.37: Ausschnitt aus dem Videofilm, PDMS-Probe ohne Silikonöl (-20 °C): a) 10 Sekunden, b) 86 Sekunden, c) 200 Sekunden, d) 257 Sekunden, e) 540 Sekunden, f) 752 Sekunden

Den Punkten 1 bis 6 auf den Kurven (Abb. 5.36) sind die entsprechenden Ausschnitte des Videofilms in Abb. 5.37 zugeordnet.

Die starke Lichtstreuung in der Abb. 5.37a kann auf die bei der Abkühlung entstandenen kristallinen Strukturen zurückgeführt werden. In der Abb. 5.37b ist der dem Punkt „2“ (86 Sekunden nach Beginn der Verstreckung) entsprechende Videoausschnitt dargestellt. Wie der Abb. 5.36 entnommen werden kann, haben sowohl die Orientierung als auch die Konformationsregularität der Probe zu diesem Zeitpunkt deutlich abgenommen. Die Streuung der Probe hat zwar auch abgenommen, ist aber immer noch stark. Das deutet auf noch vorhandene lamellare Kristalle hin.

Der Abschnitt 2-3 auf den Kurven in der Abb. 5.36 entspricht der Umstrukturierung, die in der Polymermatrix während des ersten Dehnungszyklus stattfindet: die Orientierung und die Regularität steigen an, was auf die Ausbildung von Fibrillen hinweist. Die Lichtstreuung in Abb. 5.37c (entspricht Punkt „3“ in Abb. 5.36) hat im Vergleich zu der in Abb. 5.37b noch weiter abgenommen: das Licht wird an fibrillären Kristallen offensichtlich schwächer gestreut als an lamellaren. Um diese These zu bestätigen wurden Fotos einer ungedehnten und einer 400% verstreckten Polyethylenfolie im NIR-Strahlengang des Spektrometers gemacht. Die Aufnahmen erfolgten unter den gleichen Bedingungen, wie bei den PDMS-Proben (Abb. 5.37). Die untersuchte Polyethylenprobe ist in der Abb. 5.38 dargestellt. Das Foto des im Klemmenbereich nicht verstreckten Anteiles ist in Abb. 5.39a und das Foto des zentralen, hochverstreckten Anteils ist in Abb. 5.39b wiedergegeben.

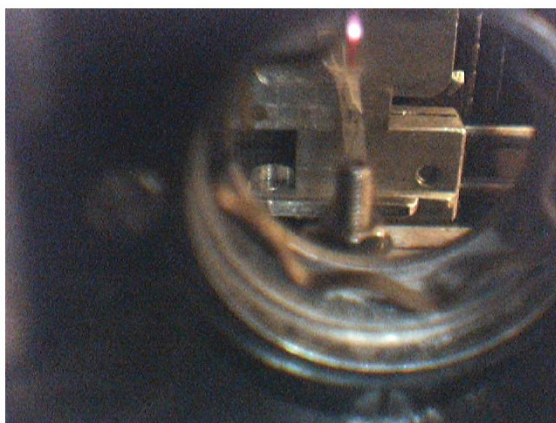
Im unverstreckten Teil der Probe liegen lamellare Kristallite vor, die bei der Dehnung zerstört wurden und in Fibrille übergingen. In der Abb. 5.39a ist am

nicht gedehnten Teil der Probe eine starke Lichtstreuung zu beobachten. Die Abb. 5.39b zeigt dagegen, dass der NIR-Strahl im gedehnten Teil der Polyethylenprobe keine Streuung hervorruft. In der Abb. 5.40a ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines teilkristallinen Polymers dargestellt.

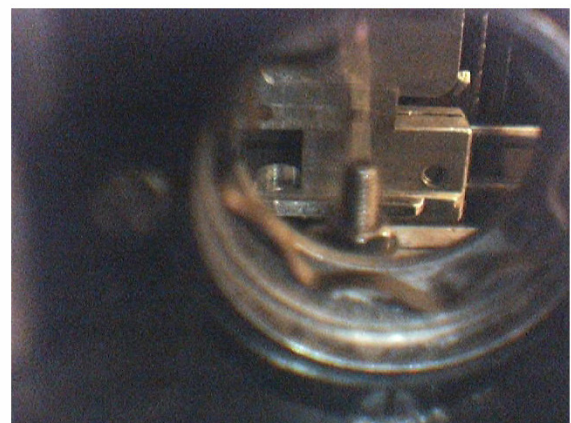


Abbildung 5.38:

Foto einer gedehnten Polyethylenfolie

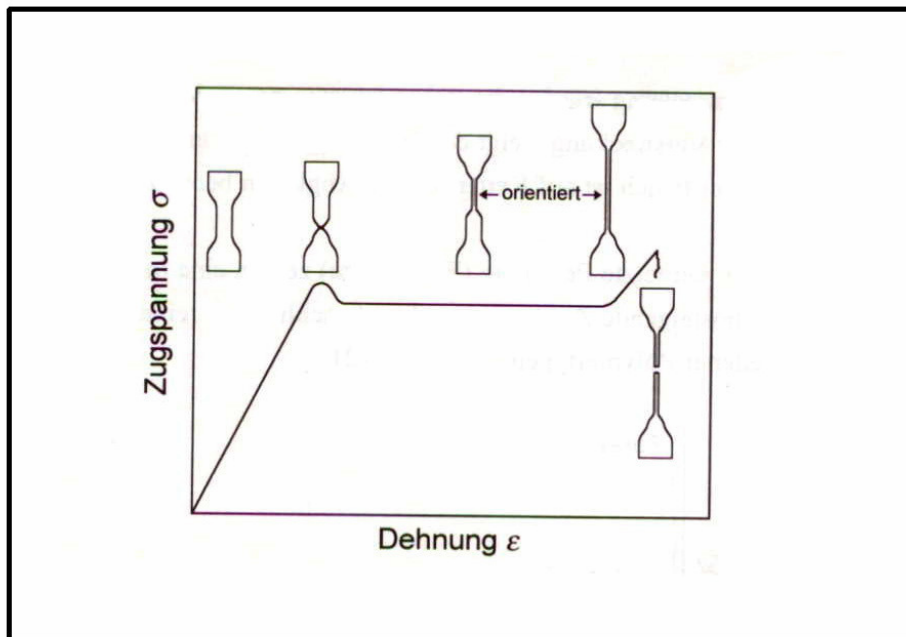


a) nicht verstreckte Probe

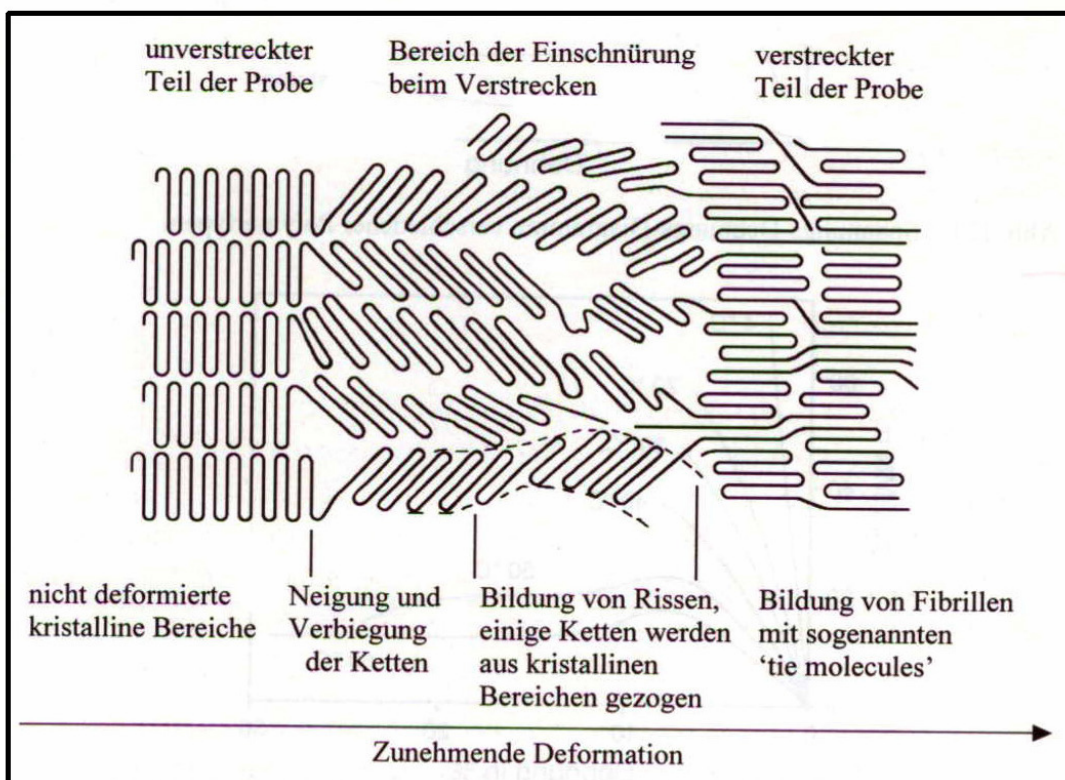


b) verstreckte Probe

Abbildung 5.39: a) nicht verstreckter Teil der Polyethylenprobe, b) verstreckter Teil der Probe (jeweils im NIR-Strahlengang des Spektrometers)



a)



b)

Abbildung 5.40: a) Schematische Darstellung des Spannung-Dehnungs-Verhaltens eines teilkristallinen Polymers und der entsprechenden Änderungen der Probendimensionen; b) Mechanismus der Umorientierung kristalliner Bereiche während der Ver Streckung ¹¹⁷

Man kann die Änderung der Probenform während der Dehnung gut erkennen: in der Mitte der Versuchsfolie fand eine Einschnürung (Schulter-Hals Bildung) statt. Damit einhergegangen ist im Polyethylen die Zerstörung der Lamellen und die anschließende Umwandlung in Fibrillen (Abb. 5.40b) ¹¹⁶.

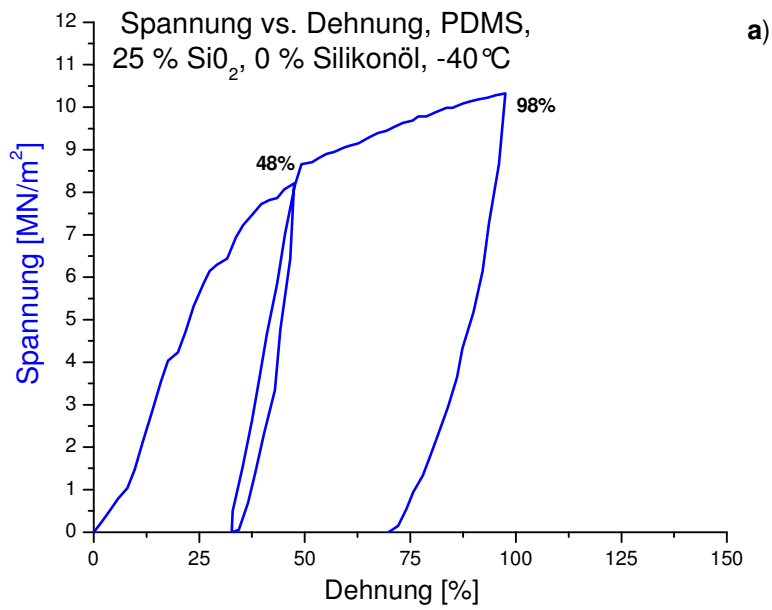
Im Abschnitt 3-4 (Abb. 5.36) bei der Rückstellung erreichen die Werte des Ordnungszustandes ein Maximum, bei nahezu gleich bleibender Orientierungsfunktion. Die Lichtstreuung hat an Stärke wieder zugenommen (Abb. 5.37d entspricht Punkt „4“ in Abb. 5.36, 257s), was auf einen angestiegenen Anteil an Lamellen zurückgeführt werden kann.

Bei Wiederdehnung (2. Dehnungszyklus) steigt die Orientierungsfunktion nur gegen Ende der Dehnungsmessung an, die Kristallinität geht aber zeitgleich zurück (Abschnitt 4-5, Abb. 5.36). Dabei findet der Umbau der kristallinen Polymerstruktur statt: der Fibrillenanteil steigt bei gleichzeitig abnehmender Gesamtkristallinität an. Dabei wurde eine sehr stark abgesenkte Lichtstreuung beobachtet (Abb. 5.37e) ⁵¹.

Im letzten Teil des Experimentes, wenn die Versuchsfolie entlastet wird (Abschnitt 5-6, Abb. 5.36), geht die Orientierungsfunktion zurück und die Kristallinität steigt wieder an und als Folge nimmt die Lichtstreuung wieder geringfügig zu (Abb. 5.37f). Die Fibrillen haben sich teilweise in Lamellen zurückgebildet.

Die Abbildungen 5.41-5.46 geben die mechanischen und spektroskopischen Ergebnisse der Streckversuche an PDMS-Proben ohne und mit Weichmacherzugabe bei -40 °C wieder.

Die Kristallisationstemperatur von Polydimethylsiloxanen (ca. -41 °C) liegt knapp unterhalb der Versuchstemperatur (-40 °C). Daher lassen sich die



Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_0 4216 / A_0 5725$ vs. Zeit,
PDMS, 24 % SiO₂, 0 % Silikonöl, -40 °C

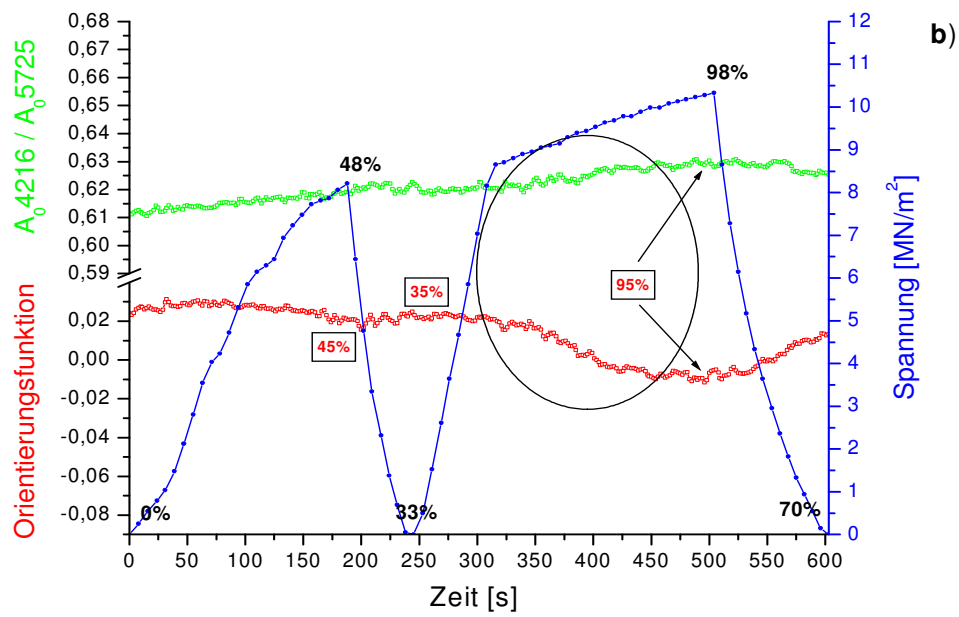


Abbildung 5.41: PDMS-Probe ohne Silikonöl: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei -40 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis $A_0 4216 / A_0 5725$ als Funktion der Zeit

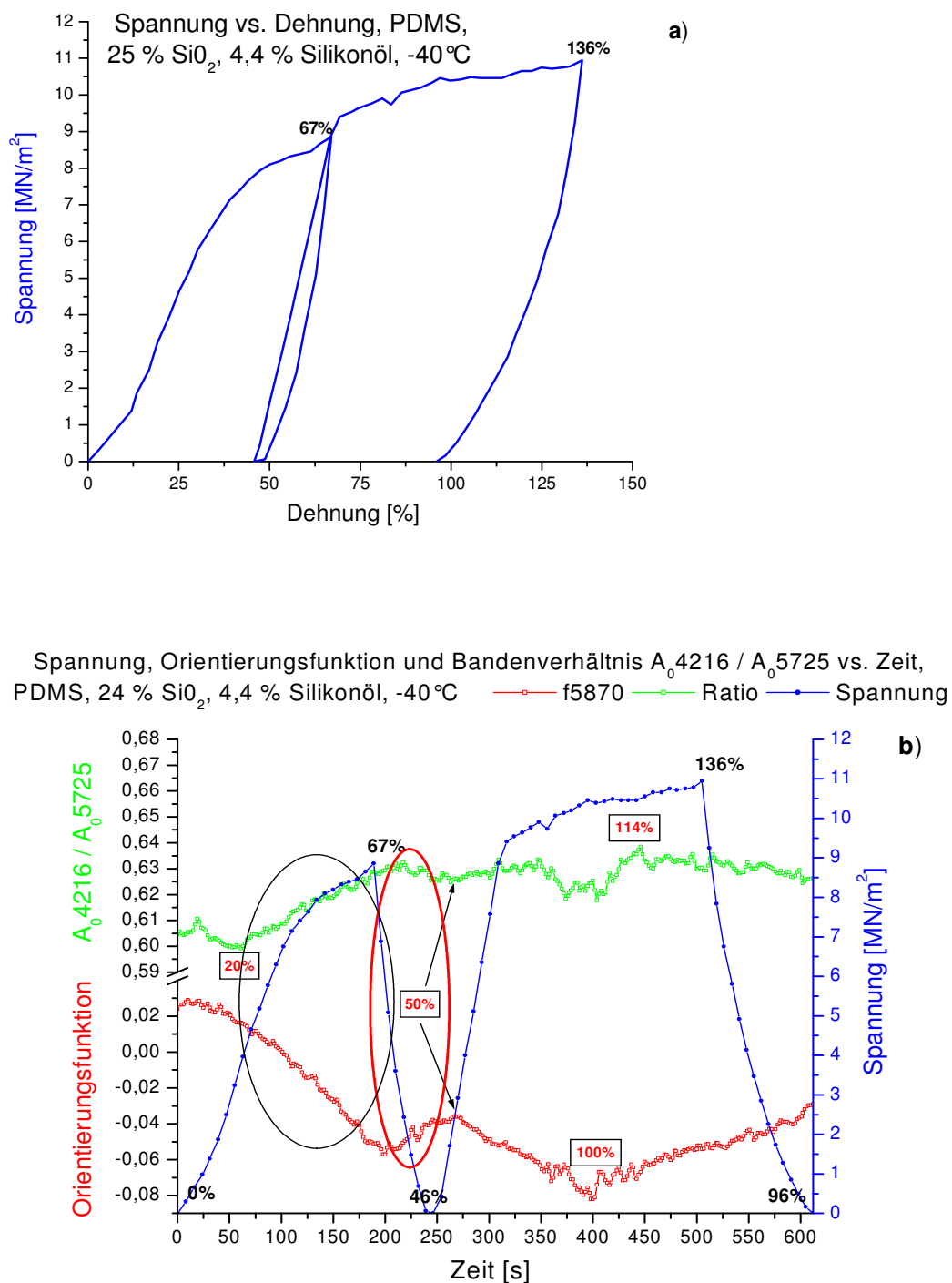


Abbildung 5.42: PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei -40 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

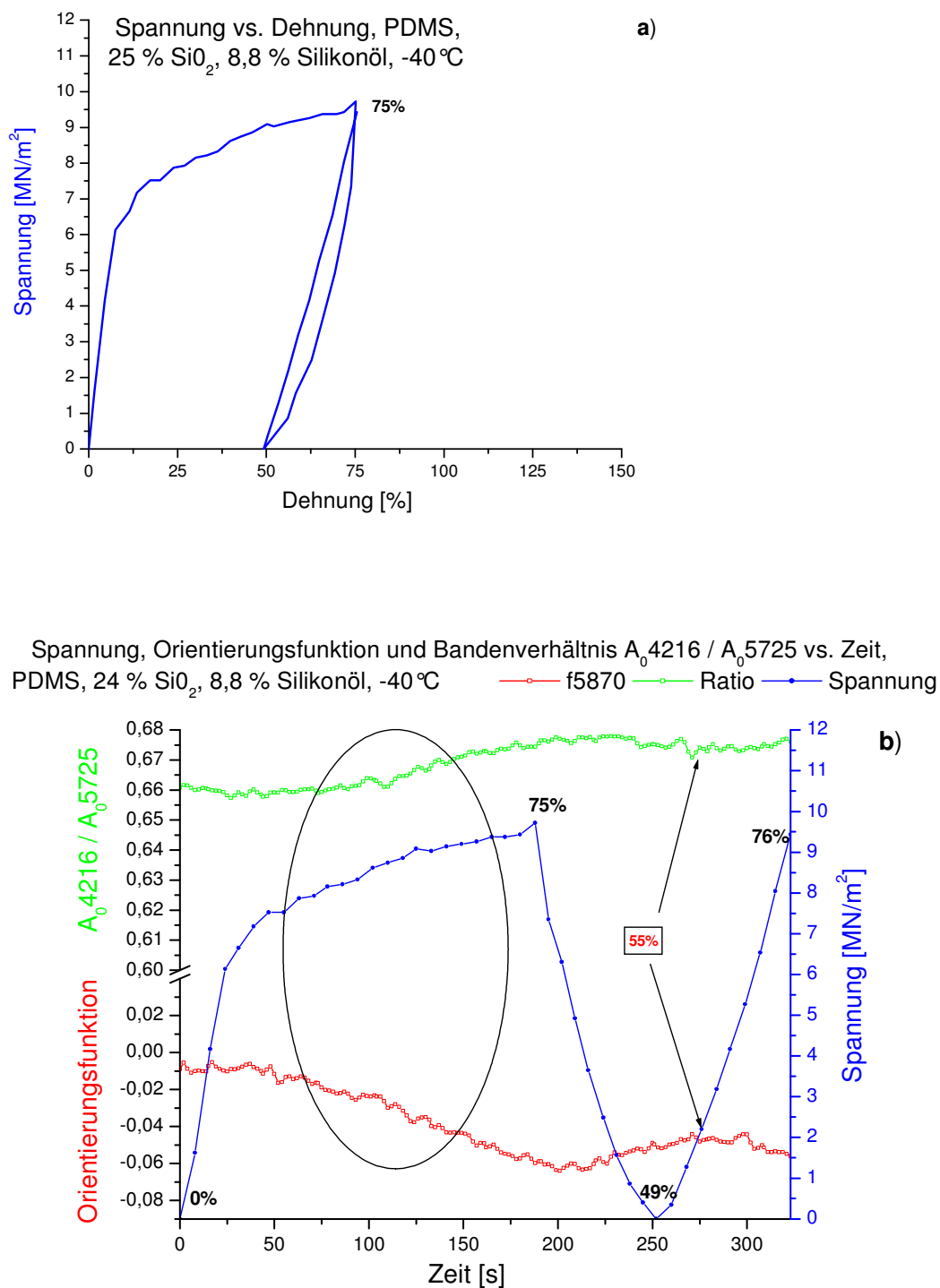


Abbildung 5.43: PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei -40 °C, b) Spannung, Orientierungsfunktion und Bandenverhältnis A_{04216} / A_{05725} als Funktion der Zeit

Änderungen der Polymerstruktur bei den Untersuchungen unter diesen extremen Bedingungen deutlicher erkennen. Abb. 5.44 zeigt den Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der PDMS-Proben mit verschiedenen Weichmachergehalten.

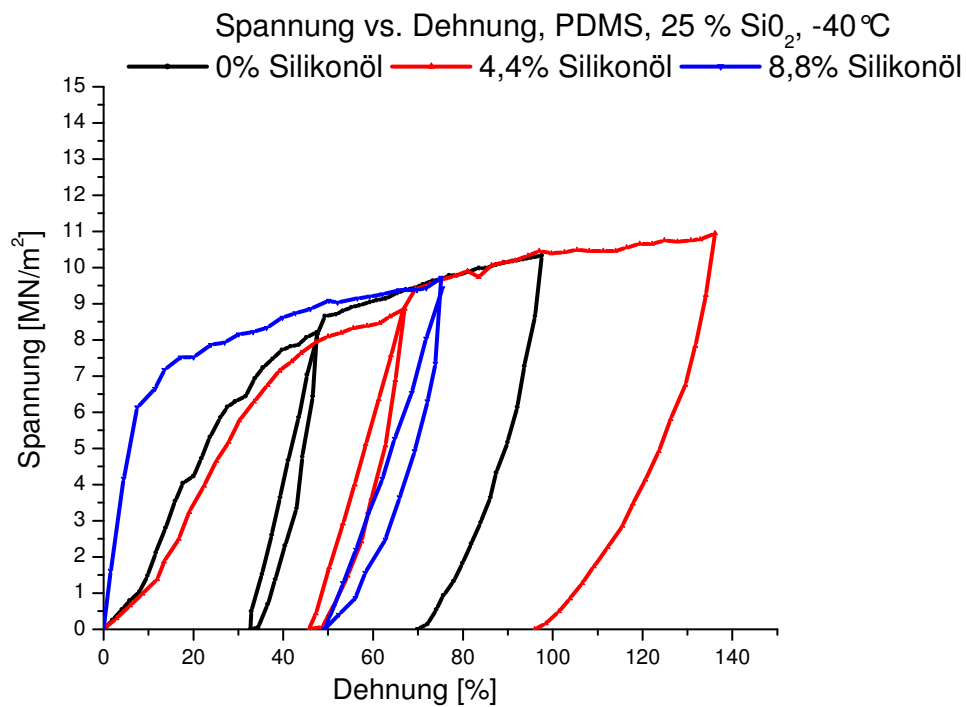


Abbildung 5.44: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (-40 °C)

Mit zunehmendem Silikonölgehalt der PDMS-Proben steigt die Thermoelastizität des Materials. In der Tab. 5.3 sind die Werte der Elastizitätsmoduli für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% angegeben.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurve der PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt ist der eines Thermoplasts sehr ähnlich. Wie der Abb. 5.44 zu entnehmen ist, sind die Werte der Spannung bei 60% Dehnung für alle PDMS-Proben unabhängig vom Silikonölgehalt. Offenbar spielt die Ähnlichkeit der Expe-

riment- und der Kristallisationstemperatur des zu untersuchenden Polymers eine entscheidende Rolle, während der Gehalt des Weichmachers nicht mehr von großer Bedeutung ist.

Tabelle 5.3: Elastizitätsmoduli für die PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt bei -40 °C

Elastizitätsmoduli Pa		
0% Silikonöl	4,4% Silikonöl	8,8% Silikonöl
$14,90 \cdot 10^5$	$15,86 \cdot 10^5$	$92,36 \cdot 10^5$

Die Zugabe eines Weichmachers, dessen Kristallisationstemperatur niedriger als die des Polymers ist, führt dazu, dass die Kristallisationstemperatur des dotierten Materials entsprechend abnimmt ¹¹⁶. Der Stockpunkt (Schmelzpunkt) des Silikonöls liegt bei -60 °C⁹⁴. Bei dem langsamen Abkühlen ($\leq 0,2$ °C/Min.) kann die Kristallisation schon früher stattfinden (-44 °C) ⁹⁴. Unter den Bedingungen des Experimentes wurden die PDMS-Folien zwar schneller abgekühlt ($\geq 3,2$ °C/Min.), aber vor der Dehnungsmessung dann weitere 10-15 Minuten bei -40 °C temperiert und während der Dehnung (ca. 10 Min.) bei dieser Temperatur gehalten. Dadurch wird ebenfalls das Eintreten der Kristallisation des Silikonöls ermöglicht ⁹³.

Die Abbildung 5.45 zeigt den Verlauf der Orientierungsfunktionen bei Dehnung und Rückstellung für die Poly(dimethylsiloxane) ohne und mit Weichmacherzugabe. Im Allgemeinen liegt bei allen Proben bereits im ungestreckten Zustand eine temperaturinduzierte Kristallisation vor. Allerdings sind beträchtliche Differenzen in den kristallinen Strukturen der PDMS-Proben mit

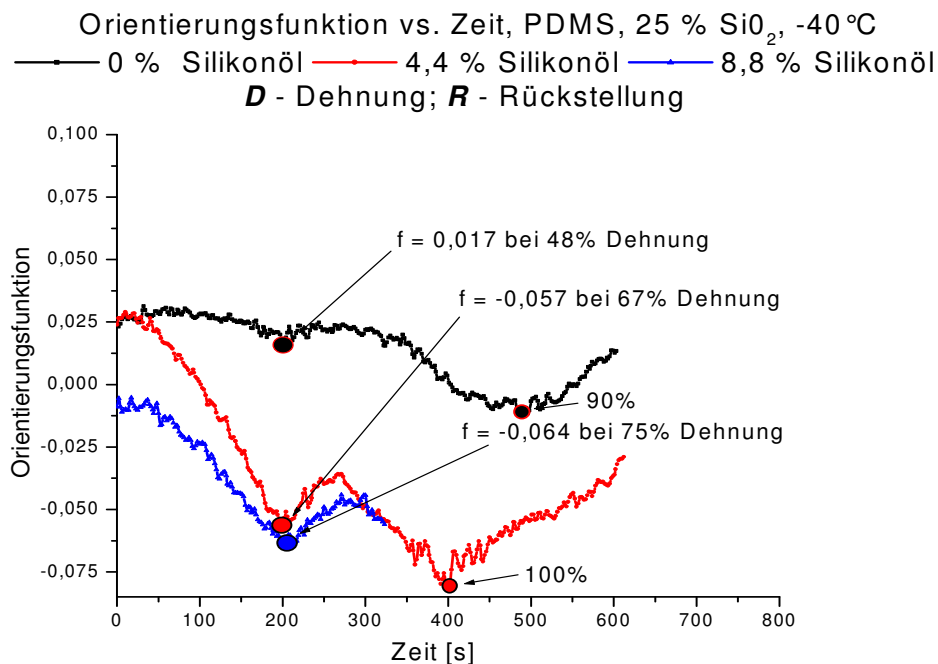


Abbildung 5.45: Vergleich der Orientierungsfunktionen in Abhängigkeit von der Zeit für PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (-40 °C)

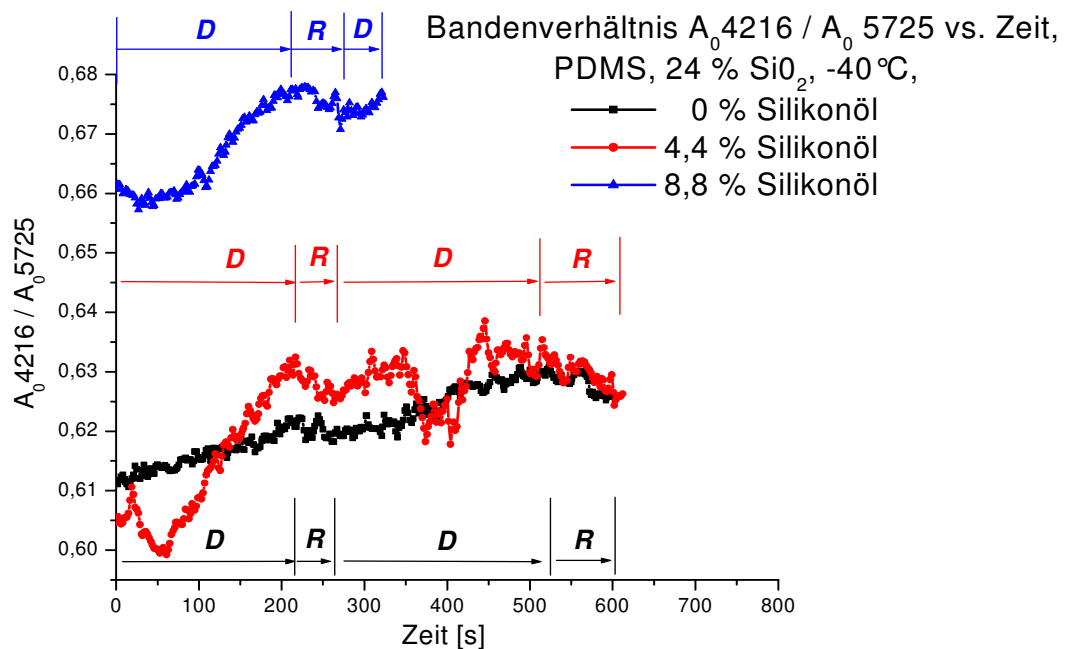


Abbildung 5.46: Vergleich der Bandenverhältnisse A_{04216}/A_{05725} als Funktion der Zeit für PDMS-Proben mit 0%, 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt (-40 °C)

verschiedenen Silikonöl-Gehalten zu beobachten (Abb. 5.46). Bei den Poly(dimethylsiloxanen) ohne und mit 4,4% Silikonölgehalt wurden positive Orientierungsfunktionswerte zu Beginn der Dehnungsmessung festgestellt (schwarze und rote Kurven in Abb. 5.45, jeweils $f \approx 0,025$). Die Polymerketten der PDMS-Probe mit 8,8% Weichmachergehalt weisen dagegen eine negative, temperaturinduzierte Vororientierung ($f \approx -0,01$) auf (blaue Kurve in Abb. 5.45).

Bei den PDMS-Proben mit 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt wurde mit zunehmender Dehnung eine negative Orientierung der Kettensegmente beobachtet. Die Orientierungsfunktion der PDMS-Probe ohne Silikonöl hat sich bei der ersten Dehnung nur unwesentlich geändert. Bei der Probe mit 4,4% Silikonölgehalt ging die Orientierungsfunktion bei 67% Dehnung bis auf -0,057 zurück (rote Kurve in Abb. 5.45). Den niedrigsten Wert (-0,064) erreichte die Orientierungsfunktion bei der 75% gedehnten PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt (blaue Kurve in Abb. 5.45). Die Kristallinität der PDMS-Probe ohne Silikonölzugabe nimmt zeitgleich zu (schwarze Kurve Abb. 5.46). Bei den Poly(dimethylsiloxanen) mit 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt geht die Kristallinität im ersten Abschnitt der Dehnungsmessung zurück (rote und blaue Kurven in Abb. 5.46), was auf die Zerstörung temperaturinduzierter Kristalle zurückgeführt werden kann. Am Ende der ersten Dehnung werden eine dehnungsinduzierte negative Orientierung und eine zunehmende Kristallinität bei den PDMS-Proben mit Silikonölzugabe beobachtet (Bereich um 200s in Abb. 5.45 und 5.46); diese Effekte können mit der Entstehung und Existenz lamellarer kristalliner Bereiche erklärt werden.

Bei der Rückstellung steigt die Orientierung der Molekülsegmente wieder an, die Kristallinität geht leicht zurück (Abbildungen 5.45 und 5.46). Allerdings sind deutliche Unterschiede des Verhaltens der PDMS-Proben ohne und mit Silikonöl beobachtet worden. Bei der PDMS-Probe ohne Silikonözugabe steigt die Orientierungsfunktion bei der Rückstellung wieder an (schwarze Kurve Abb. 5.45, Bereich um 250s) und kommt fast auf den Anfangswert heran ($f \approx 0,025$). Gleichzeitig nimmt die Kristallinität dieser Probe leicht ab (0,615). (schwarze Kurve Abb. 5.46, Bereich um 250s).

Bei den Poly(dimethylsiloxanen) mit 4,4% und 8,8% Silikonölgehalt steigt die Orientierung in der Polymermatrix bei Rückstellung an ($f \approx -0,0375$ für 4,4% und $f \approx -0,050$ für 8,8% Silikonölgehalt), erreicht aber die Anfangswerte nicht. Die Kristallinität dieser Poly(dimethylsiloxanen) geht zwar zurück (0,625 für die PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt und 0,670 für die PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt), kommt aber nicht an den Anfangswert heran.

Im weiteren Verlauf der Dehnungsmessung wurde wieder eine negative dehnungsinduzierte Orientierung bei allen PDMS-Proben beobachtet. Bei dem Poly(dimethylsiloxan) ohne Silikonözugabe ging die Orientierungsfunktion bis ca. 90% Dehnung zurück, danach stieg sie wieder an (schwarze Kurve Abb. 5.45, Bereich um 500s). Die Kristallinität stieg zeitgleich an und fiel danach wieder leicht ab (schwarze Kurve Abb. 5.46, Bereich um 500s). Nach der kompletten Rückstellung wurden eine Orientierungsfunktion von 0,012 und eine Kristallinität von 0,625 festgestellt (schwarze Kurven in Abb. 5.45 und 5.46, Bereich um 600s).

Bei der PDMS-Probe mit 4,4% Weichmachergehalt ging die Orientierungsfunktion zurück und erreichte bei ca. 100% Dehnung ein Minimum ($f \approx -0,08$,

rote Kurve, Abb. 5.45). Nach der Rückstellung, am Ende des Experimentes, wurde ein Orientierungsfunktionswert von $f \approx -0,025$ festgestellt. Die Kristallinität dieser PDMS-Probe stieg im zweiten Dehnungszyklus zuerst an und fiel kurz vor dem Umkehrpunkt ab (rote Kurve, Abb. 5.46, Bereich um 350-400s). Das kann mit der Instabilität der lamellaren Kristalle erklärt werden. Allerdings werden nicht alle Lamellen zerstört, was die kontinuierliche Abnahme der Orientierungsfunktion bis zum Umkehrpunkt bestätigt. Nach der Inversion stieg die Kristallinität wieder an (rote Kurve, Abb. 5.46, Bereich um 400-450s). Man kann das mit dem Wachsen fibrillärer Kristalle erklären. Dieser dehnungsinduzierte Anstieg der Kristallinität wurde aber kurz danach unterbrochen (rote Kurve, Abb. 5.46, Bereich um 450s). Danach ging die Kristallinität bis zum Ende des Experimentes zurück. Das deutet auf die dehnungsbedingte Zerstörung der Kristalle hin.

Bei der PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt stieg die Kristallinität bei Dehnung (blaue Kurve, Abb. 5.46, Bereich um 300-350s) an. Die Orientierungsfunktion ging gleichzeitig zurück (blaue Kurve, Abb. 5.45, Bereich um 300-350s). Das kann auf die dehnungsinduzierten Lamellen zurückgeführt werden. Es ist nicht gelungen die PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt bei -40°C bis 100% zu dehnen. Die Folien sind bei allen Messungen vor 100% Dehnung gerissen. Der Silikonölgehalt von 8,8% ermöglicht offensichtlich die Entstehung und Existenz gut ausgebildeter, kristalliner lamellarer Strukturen, die außerdem durch eine große Stabilität charakterisiert sind. Das ist der Grund, warum die PDMS-Folien mit 8,8% Weichmachergehalt nicht über 70-80% Dehnung gedehnt werden konnten. Der Umbau der kristallinen lamellaren Struktur in eine fibrilläre wurde bei der PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt

nicht beobachtet. Das zeigt, dass die temperatur- bzw. dehnungsinduzierten kristallinen Strukturen der PDMS-Proben mit steigender Weichmacherzugabe stabiler werden. Außerdem sind die Änderungen der Orientierung und der Kristallinität der PDMS-Proben ohne Silikonölgabe reversibler als bei den Poly(dimethylsiloxanen) mit Weichmacherzugabe: der Orientierungsfunktionswert der Probe ohne Silikonölgabe betrug zu Beginn der Dehnungsmessung $f \approx 0,025$ und am Ende der Messung $f \approx 0,012$ (schwarze Kurve, Abb. 5.45). Bei der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt wurden dagegen eine wesentlich negativere dehnungsinduzierte Restorientierung festgestellt: $f \approx -0,025$ (der Anfangswert betrug $f \approx 0,025$, rote Kurve, Abb. 5.45). Die Unterschiede in der Irreversibilität der Kristallinität sind allerdings nicht so groß: die Kristallinität der PDMS-Probe ohne Weichmacherzugabe am Ende der Dehnungsmessung ist ca. 0,622 (der Anfangswert betrug ca. 0,612, Abb. 5.46). Beim Poly(dimethylsiloxan) mit 8,8% Silikonölgehalt wurde ein Endwert der Kristallinität von 0,675 beobachtet (der Anfangswert betrug 0,660, Abb. 5.46).

5.2.2 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Poly(dimethylsiloxane) von der Temperatur

Die Abbildungen 5.44-5.46 stellen die mechanischen Ergebnisse ausgewählter Dehnungsmessungen von PDMS-Proben ohne und mit Silikonölgabe bei verschiedenen Temperaturen vor.

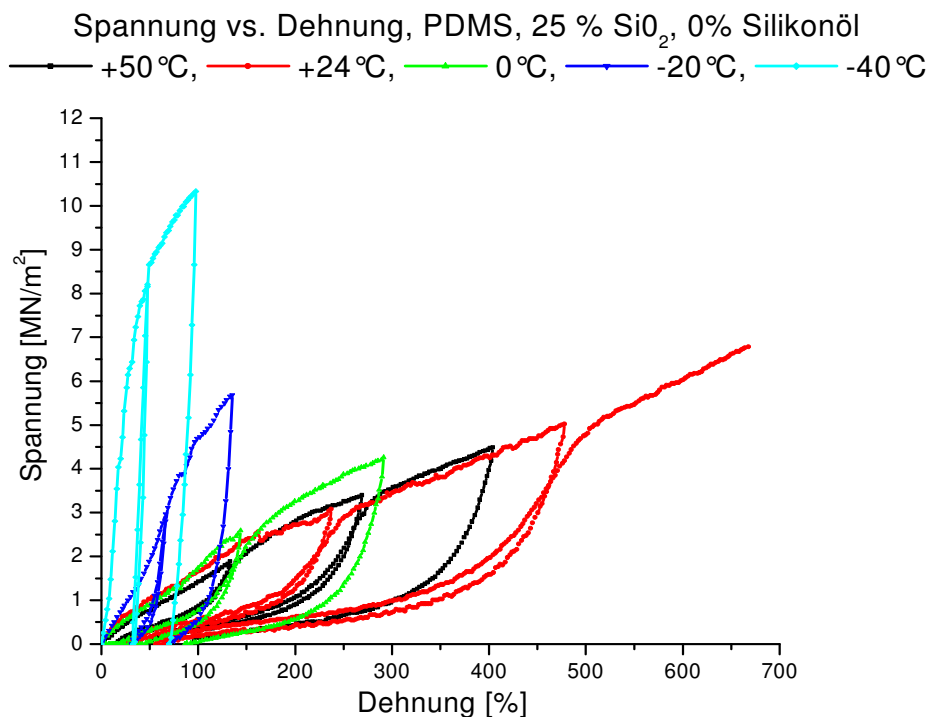


Abbildung 5.44: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für PDMS-Proben ohne Silikonöl bei verschiedenen Temperaturen

Für alle Proben gilt, dass die maximale Dehnung mit fallender Temperatur deutlich abnimmt: bei der Polydimethylsiloxanprobe ohne Silikonölgabe beträgt sie z.B. ca. 700% bei +24 °C und geht bei -40 °C auf ca. 100% zurück (rote und blaugrüne Kurven, Abb. 5.44). Gleichzeitig steigen die maximale Spannung und die Werte des E-Moduls bei allen PDMS-Proben mit abnehmender

Temperatur an: bei der PDMS-Probe ohne Weichmacherzugabe beträgt die Spannung bei der 100% gedehnten Polymerfolie bei +24 °C ca. 1,5 MN/m² (rote Kurve, Abb. 5.44) und steigt bei -40 °C auf ca. 10,5 MN/m² an 100% gedehnter PDMS-Folie, blaugrüne Kurve, Abb. 5.44.

Tabelle 5.4: Elastizitätsmoduli der PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt bei verschiedenen Temperaturen

Elastizitätsmoduli Pa				
+50 °C	+24 °C	0 °C	-20 °C	-40 °C
$2,41 \cdot 10^5$	$3,98 \cdot 10^5$	$4,13 \cdot 10^5$	$5,33 \cdot 10^5$	$14,90 \cdot 10^5$

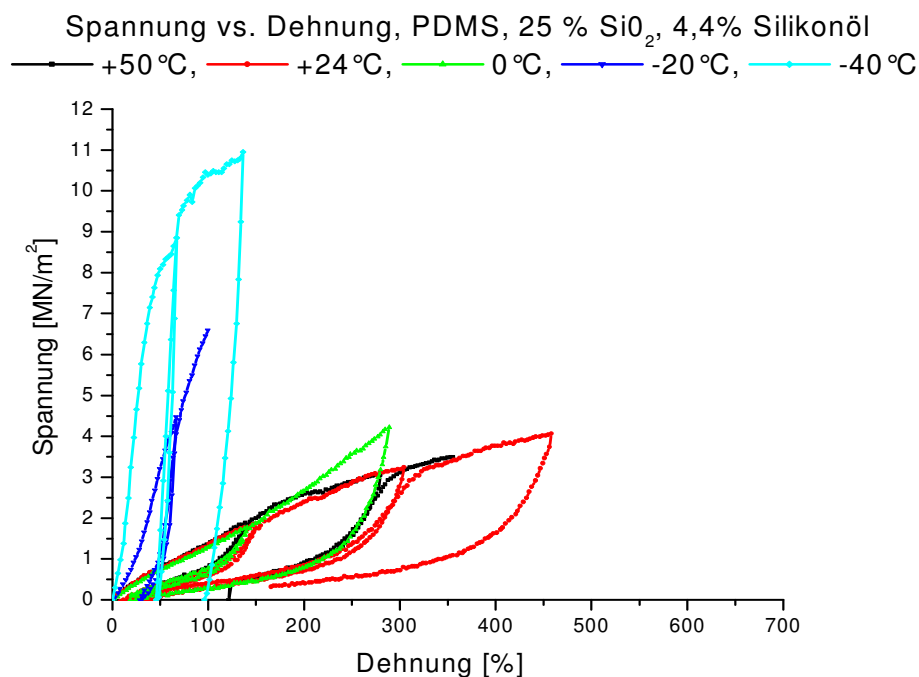


Abbildung 5.45: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für PDMS-Proben mit 4,4% Silikonölgehalt bei verschiedenen Temperaturen

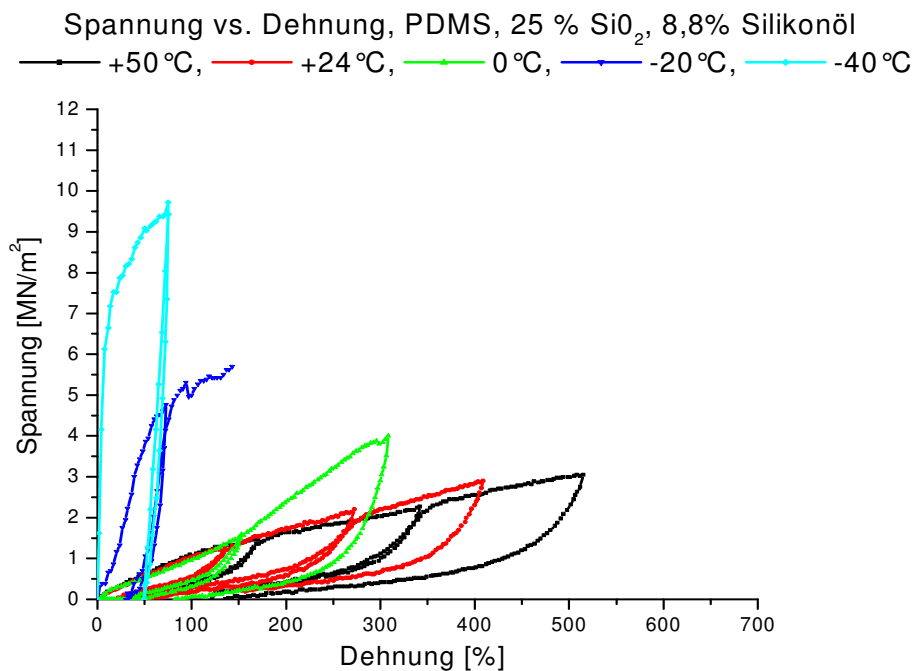


Abbildung 5.46: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für PDMS-Proben mit 8,8% Silikonölgehalt bei verschiedenen Temperaturen

In der Tabelle 5.4 sind die Werte der Elastizitätsmoduli für die PDMS-Probe ohne Silikonölsatz bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Der nicht reversible Charakter der Deformation wurde bereits frühe dieskuiert. An dieser Stelle soll noch einmal erwähnt werden, dass die Irreversibilität der Deformation nach der Rückstellung temperaturabhängig ist: die bleibende Deformation der PDMS-Probe ohne Silikonölsatz bei +50 °C nach der Rückstellung von 478% Dehnung beträgt ca. 55%, bei -40 °C beläuft sich die Restdehnung bei Rückstellung von 98% Dehnung auf ca. 68%.

Bei den Dehnungsmessungen bei niedrigen Temperaturen sind die Makromolekülsegmente nicht mehr so flexibel wie bei höheren Temperaturen, was sich in einer größeren Zahl gebrochener Bindungen „Polymer-Partikel“ widerspie-

gelt. Das führt zu größeren Restdeformationen bei niedrigen Temperaturen. Es wurde allerdings keine eindeutige Abhängigkeit der Restdeformation vom Silikonölgehalt beobachtet.

Die Abbildungen 5.47-5.52 stellen die spektroskopischen Ergebnisse ausgewählter Dehnungsmessungen von PDMS-Proben ohne und mit Silikonölzugabe bei verschiedenen Temperaturen vor.

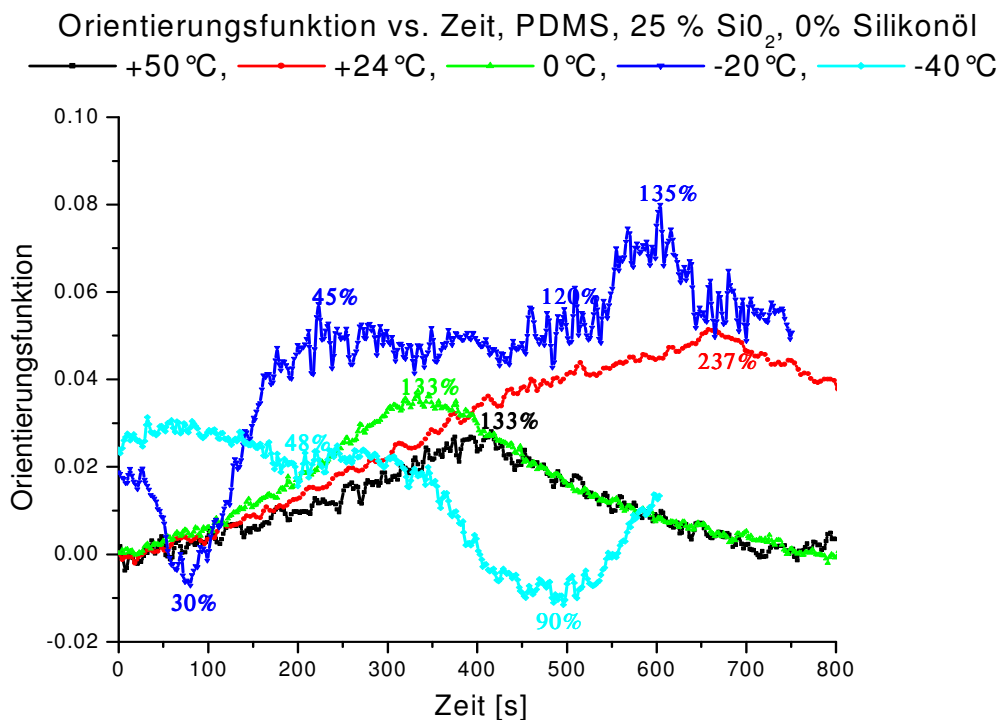


Abbildung 5.47: Vergleich der Orientierungsfunktionen als Funktion der Zeit für PDMS-Proben ohne Silikonöl bei verschiedenen Temperaturen (um die Messungen bei -20 °C und -40 °C in einem vernünftigen Maßstab darzustellen, wurden die Daten für die anderen Temperaturen nur für den 1. Dehnungszyklus berücksichtigt)

Aus der Abbildung 5.47 geht hervor, dass die Orientierungsfunktion des Poly(dimethylsiloxan) mit 0% Silikonölgehalt zu Beginn der Dehnungsmessung

bei Temperaturen von +50°C bis 0°C nahezu gleich Null ist. Während der Dehnung ordnen sich die Moleküle so, dass die Orientierung der Polymerketten in Streckrichtung zunimmt. Diese Zunahme steigt mit fallender Temperatur: die Orientierungsfunktion bei einer 133% gedehnten PDMS-Folie ohne Silikonölgabe ist größer als 0,030 bei 0°C und kleiner als 0,030 bei +50°C (grüne und schwarze Kurven, Abb. 5.47).

Erst bei -20°C wurde eine Vororientierung der PDMS-Probe mit 0% Weichmachergehalt beobachtet, die auf den Temperatureinfluss zurückgeführt werden kann, da die Beweglichkeit der Makromoleküle bei niedriger Temperatur abnimmt und die Kettensegmente in einer bestimmten Konformationen erstarren. Bei Dehnung bei -20°C wurde zunächst ein Abfall der Orientierungsfunktion festgestellt (Bereich bis 100s, blaue Kurve in Abb. 5.47). Offensichtlich sind die Kettensegmente bei -20°C zu Beginn der Dehnungsmessung gefaltet; es wurden lamellare Strukturen gebildet. Diese wurden allerdings sofort nach Beginn der Dehnungsmessung zerstört. Die Umkehrung des Verhaltens der Orientierungsfunktion passierte bei etwa 30% Dehnung: die Orientierungsfunktion steigt an (Bereich 100-200s, blaue Kurve in Abb. 5.47). Das kann auf die Bildung fibrillärer Kristalle zurückgeführt werden.

Bei -40°C ist die temperaturinduzierte Vororientierung der Kettensegmente noch größer. Der Orientierungswert geht bei Verstreckung (1. Dehnung) nicht so weit zurück, wie bei -20°C. Das kann mit der größeren Stabilität der unter Temperatureinfluss (-40°C) entstandenen lamellaren Strukturen erklärt werden: sie werden nicht so stark, wie bei -20°C während der Dehnung gedreht und sie werden bei der Dehnung nicht zerstört.

Bei ca. 90% gedehnter PDMS-Folie (2. Dehnungszyklus) kommt eine Inversion zustande. Dieser Effekt kann durch eine temperaturbedingte Existenz lamellarer Kristalle zu Beginn der Messung erklärt werden. Diese Kristalle werden nach dem Erreichen des Inversionspunktes zerstört und eine Umorientierung in fibrilläre Kristalle findet statt (Bereich um 500s, blaugrüne Kurve, Abb. 5.47).

Das Verhalten der Orientierungsfunktion der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt bei Temperaturen +50°C, +24°C und 0°C ähnelt im Großen und Ganzen dem Verhalten der Orientierungsfunktion des Poly(dimethylsiloxan) ohne Silikonölzugabe (Abb. 5.48).

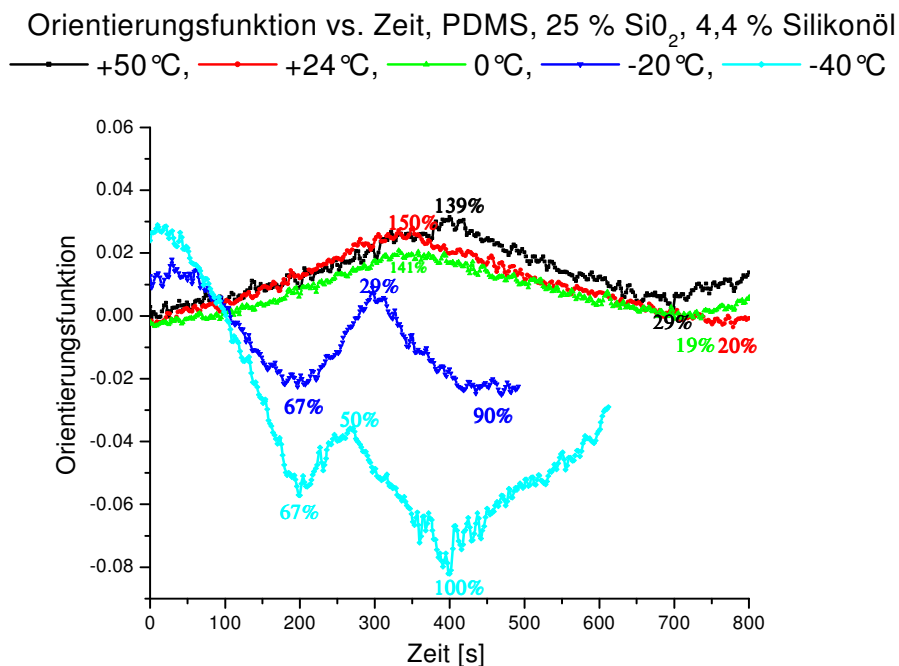


Abbildung 5.48: Vergleich der Orientierungsfunktionen als Funktion der Zeit für PDMS-Proben mit 4,4% Silikonölgehalt bei verschiedenen Temperaturen (um die Messungen bei -20°C und -40°C in einem vernünftigen Maßstab darzustellen, wurden die Daten für die anderen Temperaturen nur für den 1. Dehnungszyklus berücksichtigt)

Es wurde keine temperaturinduzierte Vororientierung beobachtet. Die positive Orientierung steigt bei Dehnung an und fällt während der Rückstellung der Folie wieder ab. Zwischen dem Verhalten der Orientierungsfunktion bei Temperaturen zwischen $+50^{\circ}\text{C}$ und 0°C sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen. Außerdem ist das Orientierungsverhalten nach dem ersten Dehnungszyklus vollkommen reversibel.

Eine temperaturinduzierte Vororientierung wurde dagegen sowohl bei -20°C als auch bei -40°C festgestellt und ist erwartungsgemäß bei -40°C größer (Abb. 5.48).

Die Orientierungsfunktion nimmt mit der Dehnung bei -20°C und bei -40°C ab und geht bei der Rückstellung wieder zurück. Ein Inversionspunkt wird eigentlich nur bei der Messung bei -40°C beobachtet (blaugrüne Kurve, Bereich um 400s, Abb. 5.48).

Weiterhin, sind die dehnungsinduzierten Änderungen der Orientierungsfunktion bei -20°C bereits nach dem ersten Dehnungszyklus zu sehen: nach der Rückstellung (bei 67% gedehnter PDMS-Folie) bleibt die PDMS-Probe etwas positiv orientiert ($f \approx 0,005$, blaue Kurve, Bereich um 300s, Abb. 5.48). Bei -40°C (bei 67% gedehnter PDMS-Folie) ist die bleibende negative Orientierung viel stärker ausgeprägt ($f \approx -0,045$, blaugrüne Kurve, Bereich um 250-300s, Abb. 5.48).

Die kinetische Energie der Makromoleküle wird mit sinkender Temperatur kleiner und die Moleküle können nach Rückstellung die Anfangskonformationen nicht mehr annehmen. Das Verhalten, bei dem sich die Polymerketten senkrecht zur Dehnungsrichtung stellen, spricht für die bei tiefen Temperaturen entstehenden lamellaren Kristalle.

Die Abbildung 5.49 gibt den Vergleich der Orientierungsfunktionen als Funktion der Zeit für die PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Orientierungsfunktion vs. Zeit, PDMS, 25 % SiO_2 , 8,8 % Silikonöl
 —●— +50 °C, —●— +24 °C, —●— 0 °C, —●— -20 °C, —●— -40 °C

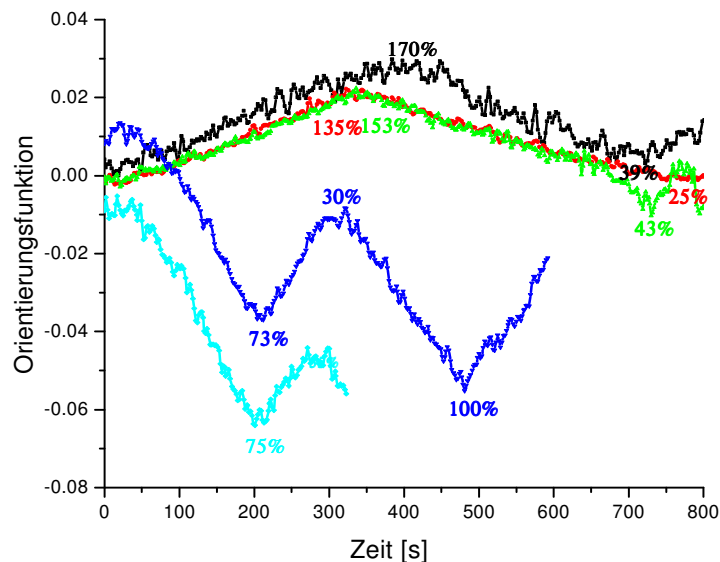


Abbildung 5.49: Vergleich der Orientierungsfunktionen als Funktion der Zeit für PDMS-Proben mit 8,8% Silikonölgehalt bei verschiedenen Temperaturen (um die Messungen bei -20 °C und -40 °C in einem vernünftigen Maßstab darzustellen, wurden die Daten für die anderen Temperaturen nur für den 1. Dehnungszyklus berücksichtigt)

Wie bei den anderen Poly(dimethylsiloxanen) liegen auch hier keine großen Unterschiede im Verhalten der Orientierungsfunktionen bei Temperaturen zwischen +50 °C und 0 °C. Ab -20 °C ähneln die Ergebnisse denen der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt. Die dehnungsinduzierten Veränderungen der Orientierungsfunktion sind allerdings bereits bei -20 °C stärker ausgeprägt als

bei der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt: nach der Rückstellung (erster Dehnungszyklus, 73% Dehnung) nimmt die Orientierungsfunktion den Wert -0,01 an (blaue Kurve, Bereich um 300s, Abb. 5.49). Im zweiten Dehnungszyklus wurde eine weitere starke negative Orientierung beobachtet. Dabei verläuft der Wert der Orientierungsfunktion durch ein Minimum ($f \approx -0,058$, blaue Kurve, Bereich um 470s, Abb. 5.49). Danach steigt der Orientierungsfunktionswert wieder an (blaue Kurve, Bereich 470-600s, Abb. 5.49), was mit der Umstrukturierung des kristallinen Bereiches erklärt werden kann. Bei der Dehnungsmessung bei -40°C bleibt nach der Rückstellung der PDMS-Folie (von 75% Dehnung) eine noch stärkere negative Orientierung ($f \approx -0,045$, blaugrüne Kurve, Bereich um 300s, Abb. 5.49) erhalten. Im Gegensatz zu den Dehnungsmessungen bei den PDMS-Proben mit 0% und 4,4% Silikonölgehalt ist es nicht gelungen einen Inversionspunkt bei den Dehnungsmessungen bei -40°C zu beobachten, d.h. die Versuchsfolie ist immer vor dem Erreichen des Minimums gerissen. Das kann auf den starken thermoplastischen Charakter der PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt bei -40°C zurückgeführt werden. In den Abbildungen 5.50-5.52 sind die Bandenverhältnisse $A_{0\ 4216}/A_{0\ 5725}$ als Funktion der Zeit für die verschiedenen PDMS-Proben bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben.

Die Konformationsregularität/Kristallinität steigt kontinuierlich mit sinkender Temperatur (PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt, Abb. 5.50). Die ziemlich kleinen Änderungen des Ordnungszustandes des Polymers während der Dehnung sind bei Temperaturen von $+50^\circ\text{C}$ und $+24^\circ\text{C}$ reversibel (schwarze und rote Kurven in Abb. 5.50).

Nach vollständiger Rückstellung der Versuchsfolie liegt wieder der Ausgangswert der Konformationsregularität vor. Die Anordnung im Polymersystem nach der Verstreckung entspricht im Großen und Ganzen der Anordnung zu Beginn der Messung.

Bei der Dehnungsmessung bei -20°C ist ein Abfall der Konformationsregularität im ersten Dehnungszyklus beobachtet worden (Bereich um 100s, blaue

Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ vs. Zeit, PDMS, 25 % SiO_2 , 0 % Silikonöl

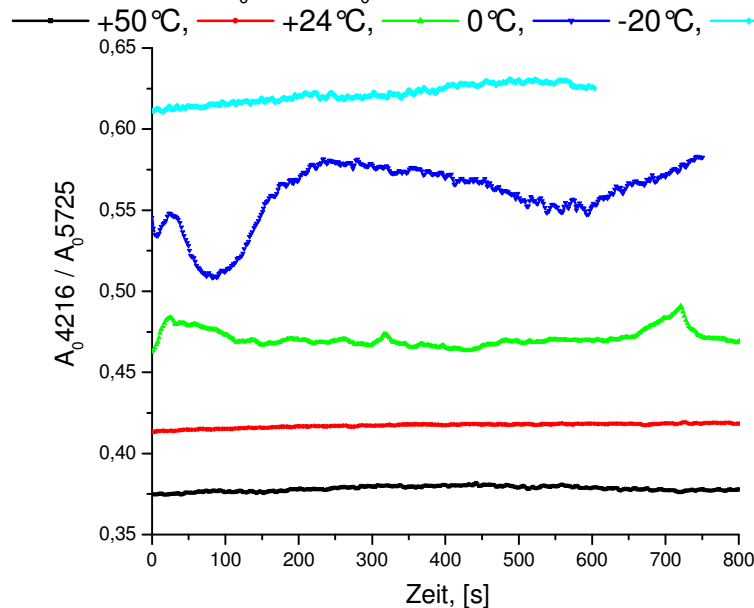


Abbildung 5.50: Vergleich der Konformationsregularität/Kristallinität an Hand des $A_{0\ 4216}/A_{0\ 5725}$ Verhältnisses für die PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (zur Visualisierung der Reversibilität für die Kurven bei $+24^{\circ}\text{C}$ und $+50^{\circ}\text{C}$ sei auf die Abb. 5.12 und 5.18 verwiesen)

Kurve in Abb. 5.50). Zu diesem Zeitpunkt werden die unter dem Temperatureinfluss entstandenen kristallinen Bereiche (Lamellen) bei der Dehnung teilweise zerstört (Abb. 5.40b). Danach steigt der Ordnungszustand wieder an:

wenn die maximale Negativorientierung der Lamellen durchschritten ist, also eine sich ständig erhöhende Zahl von Lamellenbruchstücken zur Positivorientierung Anlass gibt, beobachtet man ein verstärktes positives Orientierungsverhalten (blaue Kurve, Bereich 100-250s, Abb. 5.47)⁹⁹. Die gleichzeitig steigende Kristallinität (Bereich 100-250s, blaue Kurve, Abb. 5.50) hat einen fibrillären Charakter. Bei der nachfolgenden Dehnung geht der Ordnungszustandswert (Bereich 300-600s, blaue Kurve in Abb. 5.50) zurück und erreicht ein Minimum bei maximaler Dehnung im 2. Dehnungszyklus (Bereich um 600s, Abb. 5.50). Bei der Rückstellung steigt der Ordnungszustand wieder an (Bereich ab 600s, Abb. 5.50). Das negative Orientierungsverhalten (Bereich ab 600s, Abb. 5.47) spricht eindeutig für den lamellaren Charakter der entstehenden kristallinen Bereiche.

Bei der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt (Abb. 5.51) steigt der Ordnungsgrad im PDMS Netzwerk ebenfalls mit sinkender Temperatur.

Genauso, wie bei den Dehnungsmessungen an PDMS-Proben ohne Weichmacherzugabe, sind die Änderungen der Konformationsregularität auch bis 0°C reversibel.

Bei den niedrigen (-20°C und -40°C) Temperaturen wurde nach der Rückstellung der PDMS-Folien eine bleibende temperatur- bzw. dehnungsinduzierte Kristallinität beobachtet (grünblaue Kurve, Bereich um 600s in Abb. 5.51). Außerdem, verfügen die kristallinen Bereiche der PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt über eine größere Festigkeit als die der PDMS-Probe mit 0% Silikonölgehalt. Diese Kristallite haben lamellare Struktur, weil die Orientierung sich bei der Dehnung/Rückstellung umgekehrt zur mechanischen Behandlung

Bandenverhältnis $A_{0,4216} / A_{0,5725}$ vs. Zeit, PDMS, 25 % SiO_2 , 4,4 % Silikonöl
 —●— +50 °C, —●— +24 °C, —●— 0 °C, —●— -20 °C, —●— -40 °C

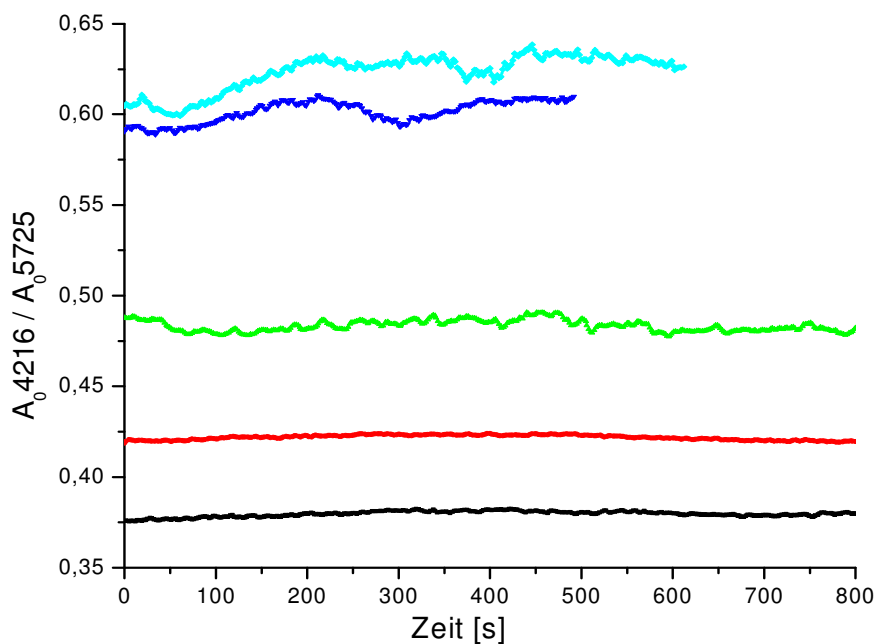


Abbildung 5.51: Vergleich der Konformationsregularität/Kristallinität für die PDMS-Probe mit 4,4% Silikonölgehalt als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (zur Visualisierung der Reversibilität für die Kurven bei +24 °C und +50 °C sei auf die Abb. 5.13 und 5.19 verwiesen)

bei höheren Temperaturen verhält (blaue und grünblaue Kurven in Abb. 5.49). Aus der Abb. 5.52 geht hervor, dass die Anfangsstrukturregularität der Polydimethylsiloxanprobe mit 8,8% Silikonölgehalt genauso, wie bei den PDMS-Proben mit 0% und 4,4% Weichmachergehalt, mit abnehmender Temperatur ansteigt.

Im Hinblick auf die dehnungs- bzw. temperaturinduzierte Regularität ähneln die Ergebnisse der Dehnungsmessungen bei Temperaturen zwischen +50 °C und 0 °C denen der Proben mit 0% und 4,4% Weichmachergehalt. Allerdings,

Bandenverhältnis $A_{0\ 4216} / A_{0\ 5725}$ vs. Zeit, PDMS, 25 % SiO_2 , 8,8 % Silikonöl
 —●— +50 °C, —●— +24 °C, —●— 0 °C, —●— -20 °C, —●— -40 °C

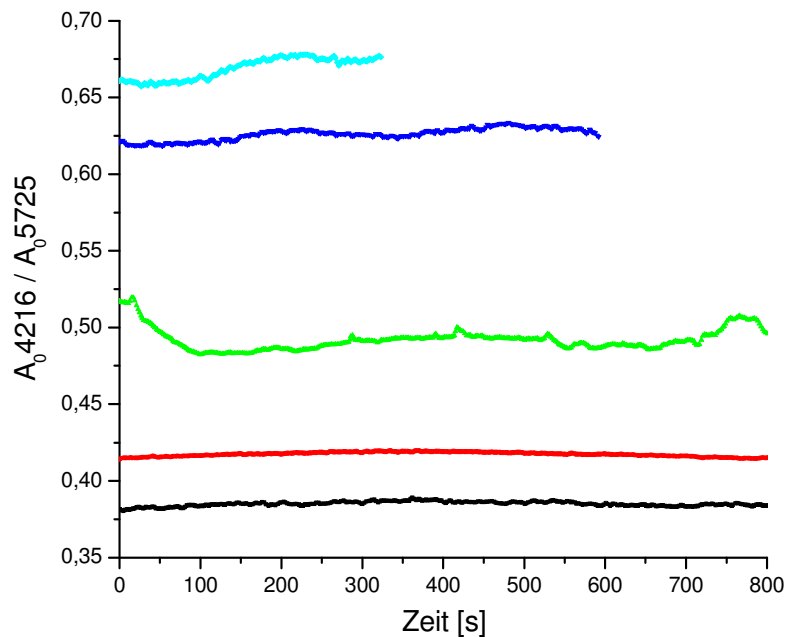


Abbildung 5.52: Vergleich der Konformationsregularität/Kristallinität für die PDMS-Probe mit 8,8% Silikonölgehalt als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (zur Visualisierung der Reversibilität für die Kurven bei +24 °C und +50 °C sei auf die Abb. 5.14 und 5.20 verwiesen)

wie bereits früher erwähnt, wurde kein Umkehrpunkt im Verhalten der Kristallinität bei den Messungen bei -40 °C erreicht: die Lamellen wurden bei der Dehnung gedreht und vor Beobachtung des Inversionspunktes ist der Bruch der Probe eingetreten. Eine Umwandlung in Fibrillen wie bei der Dehnungsmessung bei -20 °C fand aber nicht statt. Bei der PDMS-Probe mit 8,8% Weichmachergehalt sind die Änderungen des Ordnungszustandes nach der Entlastung der Versuchsfolie nicht reversibel (Bereich um 250s, blaugrüne Kurve in Abb. 5.52, 1. Dehnungszyklus, -40 °C): je größer die Zahl der zer-

störten Lamellen ist, umso größer ist der Zuwachs der Restdehnung nach der Deformation.⁹⁹

5.3 Rasterkraftmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden an der Technischen Universität Eindhoven (Niederlande) dank freundlicher Unterstützung von Herrn Dr. D. Ovtchinnikov durchgeführt. Die Aufnahmen wurden im SPM-Modus (**S**canning **P**robe **M**icroscopy) auf dem Gerät „Solver P47H-PRO“ (NT-MDT Co., Russland) ausgeführt.

Einige rasterkraftmikroskopische Aufnahmen sind in den Abbildungen 5.53-5.63 dargestellt. Wie in früheren Arbeiten^{5,6,23} beschrieben wurde, liegt beim Arbeiten mit den mit SiO₂-Partikeln gefüllten PDMS-Proben ein Problem vor: das Polymer ist sehr elastisch, was die Aufnahmen erschwert. Der Cantilever (die Nadel) „klebt“ an der Probenoberfläche beim Schwingen bzw. Abtasten, wodurch Verzerrungen in den AFM-Aufnahmen entstehen.

Abbildungen 5.53-5.55 stellen die Aufnahmen der PDMS-Probe mit 25% (w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 0% Silikonölgehalt dar. Die einzelnen Partikeln sind aber nicht einzeln zu erkennen, weil sie in der Polymermatrix agglomeriert sind (siehe auch Kapitel 5.4).

Allgemein ist die Topografie der Oberfläche des Poly(dimethylsiloxans) sehr gut abgebildet. Der Phasenunterschied in der Abb. 5.55 fällt dagegen nicht eindeutig aus. Einerseits ist das durch die Ähnlichkeit zwischen der Polymermatrix und den SiO₂-Partikeln zu erklären. Außerdem ist eine richtige Auswahl an Messparametern schwer zu treffen.

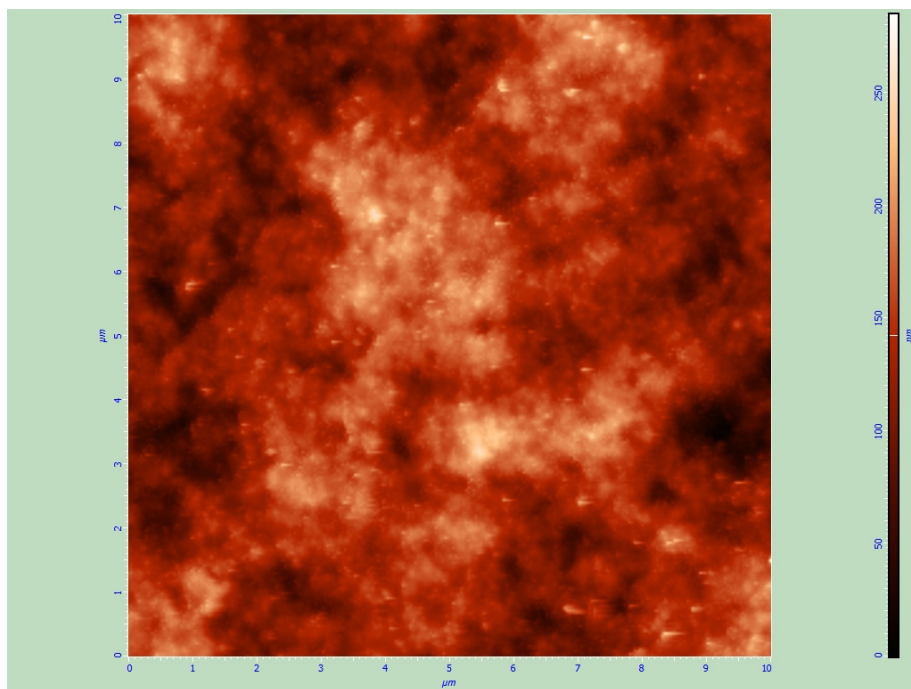


Abbildung 5.53: AFM-Aufnahme (Topografie) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 0%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche 10 x 10 μm²)

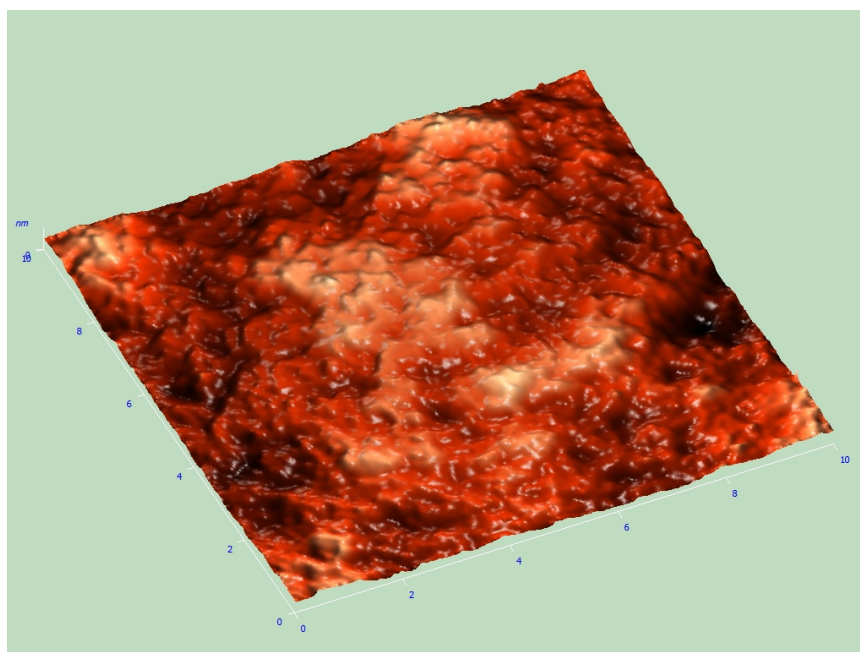


Abbildung 5.54: Dreidimensionale AFM-Aufnahme (Topografie) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 0%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche 10 x 10 μm²)



Abbildung 5.55: AFM-Aufnahme (Phase) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 0%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche 10 x 10 μm²)

Die Abbildungen 5.56-5.60 stellen die Ergebnisse der ausgewählten mikroskopischen AFM-Aufnahmen der PDMS-Probe mit 25% (w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 8,8% (w/w) Silikonölgehalt dar.

Diese Aufnahmen wurden an der Grenze der Geräteauflösung gemacht. Die Abbildung der Polymeroberfläche ist gut gelungen. (Abbildungen 5.56 und 5.57) Der Phasenübergang ist dagegen misslungen und deswegen schwer zu beurteilen (Abb. 5.58).

In den Abbildungen 5.59-5.60 sind weitere Aufnahmen der PDMS-Probe mit 25% SiO₂ Partikelgehalt und mit 8,8% Silikonölgehalt dargestellt. Die Kraft wurde dabei wesentlich erhöht, was dazu geführt hat, dass die Abbildung der Oberfläche nicht gut gelungen ist (Abb.5.59), weil die Nadel in der Proben-

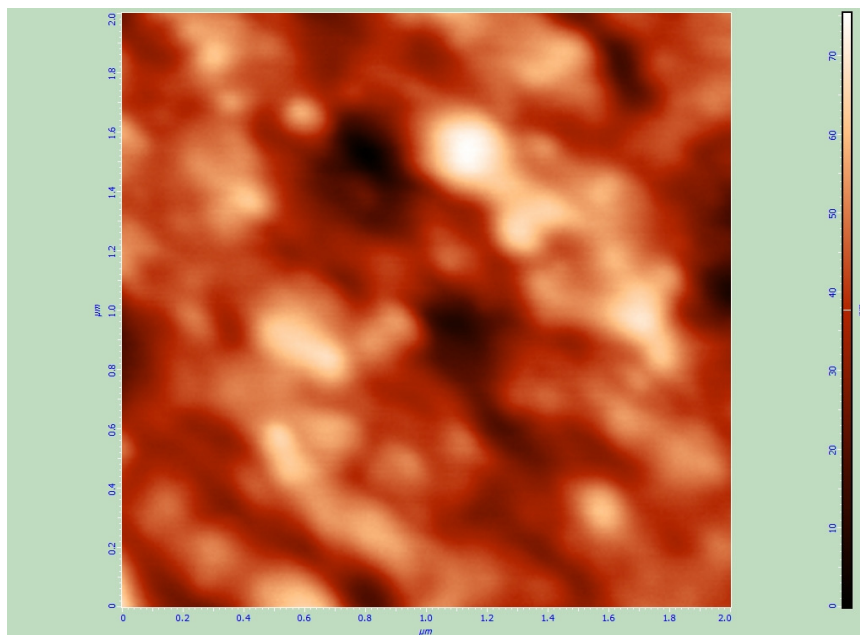


Abbildung 5.56: AFM-Aufnahme (Topografie) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 8,8%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche 10 x 10 μm²)

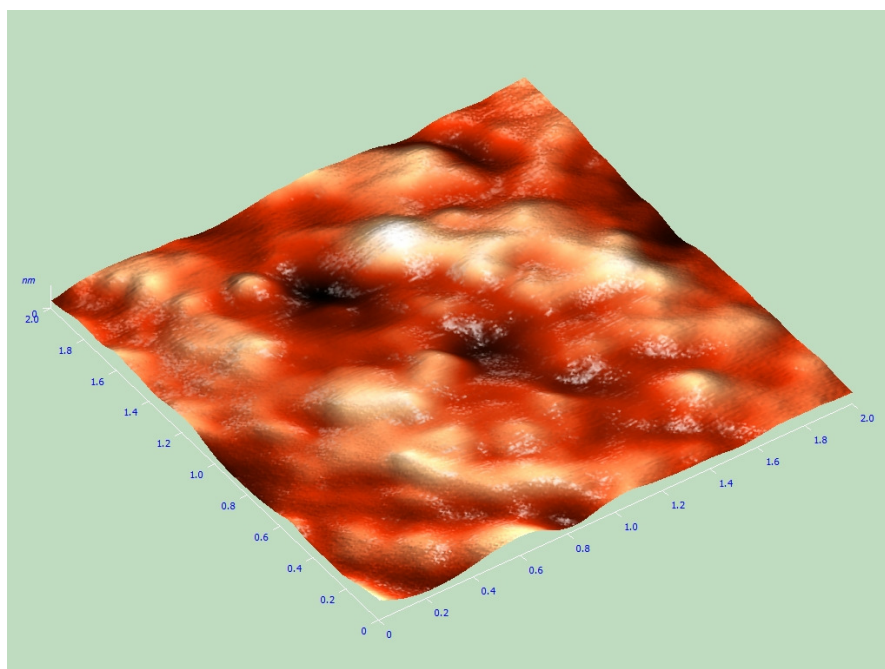


Abbildung 5.57: Dreidimensionale AFM-Aufnahme (Topografie) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt und mit 8,8%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche 2 x 2 μm²)

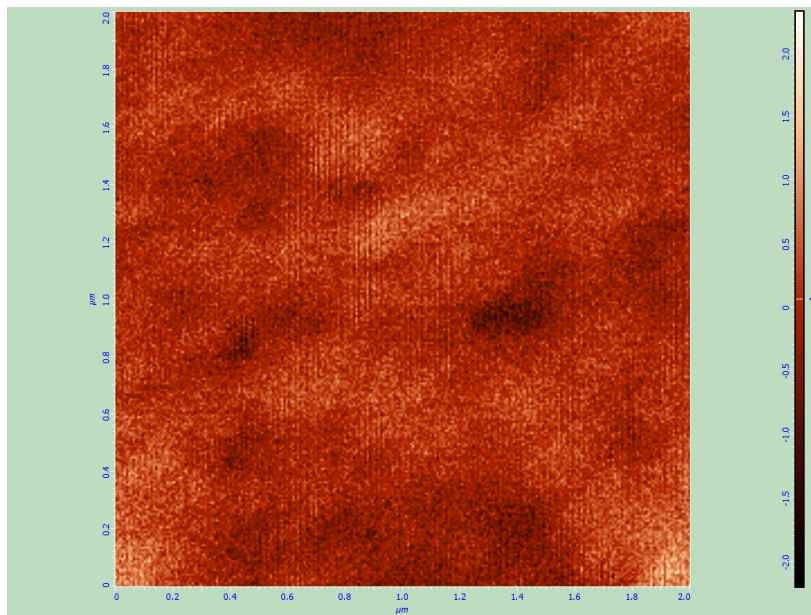


Abbildung 5.58: AFM-Aufnahme (Phase) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO_2 Partikelgehalt und mit 8,8%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

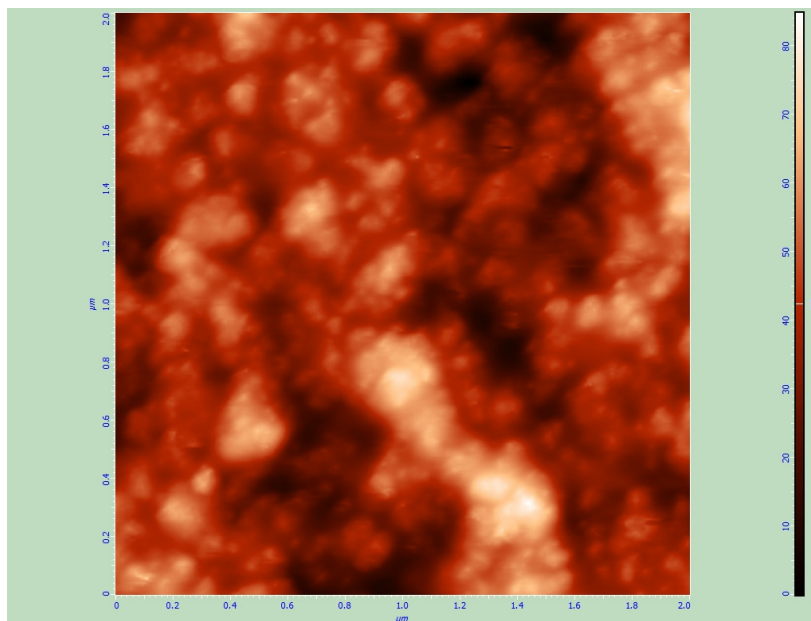


Abbildung 5.59: AFM-Aufnahme (Topografie) der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO_2 Partikelgehalt und mit 8,8%(w/w) Silikonölgehalt (Fläche $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, Kraft höher als in Abb. 5.56)

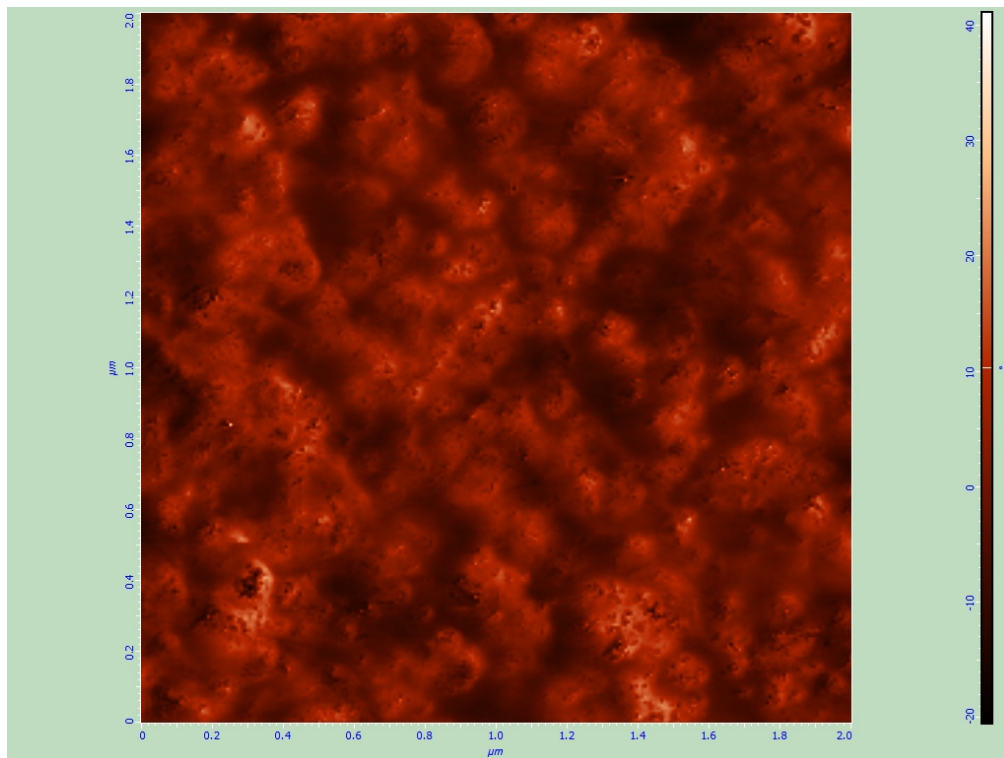


Abbildung 5.60: AFM-Aufnahme (Phase) der PDMS-Probe mit 25% (w/w) SiO_2 Partikelgehalt und mit 8,8% (w/w) Silikonölgehalt (Fläche $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, Kraft höher als in Abb. 5.58)

oberfläche stecken blieb. Das führt zur Verzerrung der Abbildung der Polymeroberfläche. Der Übergang zwischen den Phasen ist dagegen gut gelungen (Abb. 5.60).

Die Abbildungen 5.61-5.63 stellen die AFM-Aufnahmen von PDMS-Proben mit 25% SiO_2 (pyrogene Kieselsäure) vor. Die Poly(dimethylsiloxane) wurden von der BAYER AG (Leverkusen) zur Verfügung gestellt.

Im Großen und Ganzen sind die AFM-Aufnahmen (Topografie) der PDMS-Proben von Wacker Chemie AG (Abb. 5.59) und der Bayer AG (Abb. 5.61) gut miteinander vergleichbar. Das Phasenbild (Abb. 5.63) der PDMS-Probe der BAYER AG ist gut gelungen. Der Phasenunterschied fällt deutlich aus

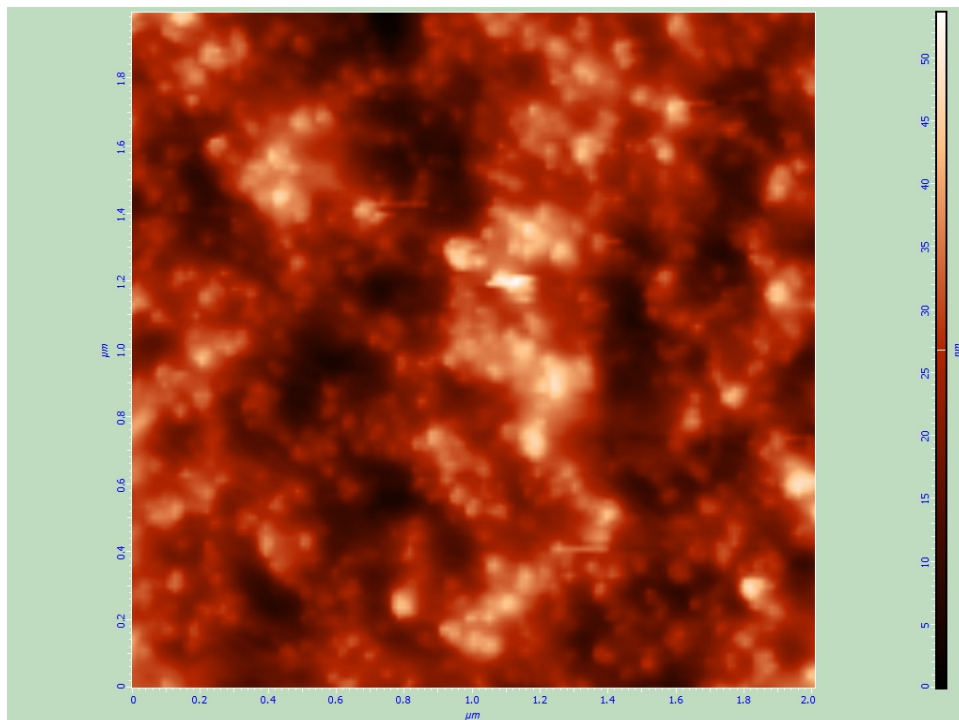


Abbildung 5.61: AFM-Aufnahme (Topografie) der PDMS-Probe (Bayer AG, Leverkusen, Typ 2030) mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (Fläche 2 x 2 μm^2)

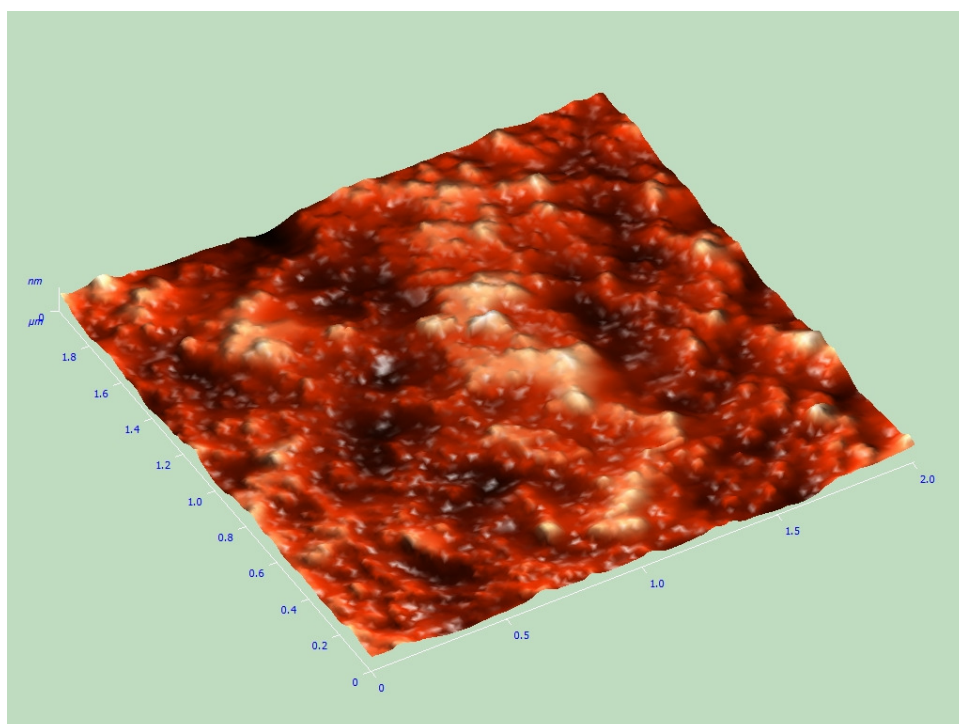


Abbildung 5.62: 3D - AFM-Aufnahme der PDMS-Probe (Bayer AG, Leverkusen, Typ 2030) mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (Fläche 2 x 2 μm^2)

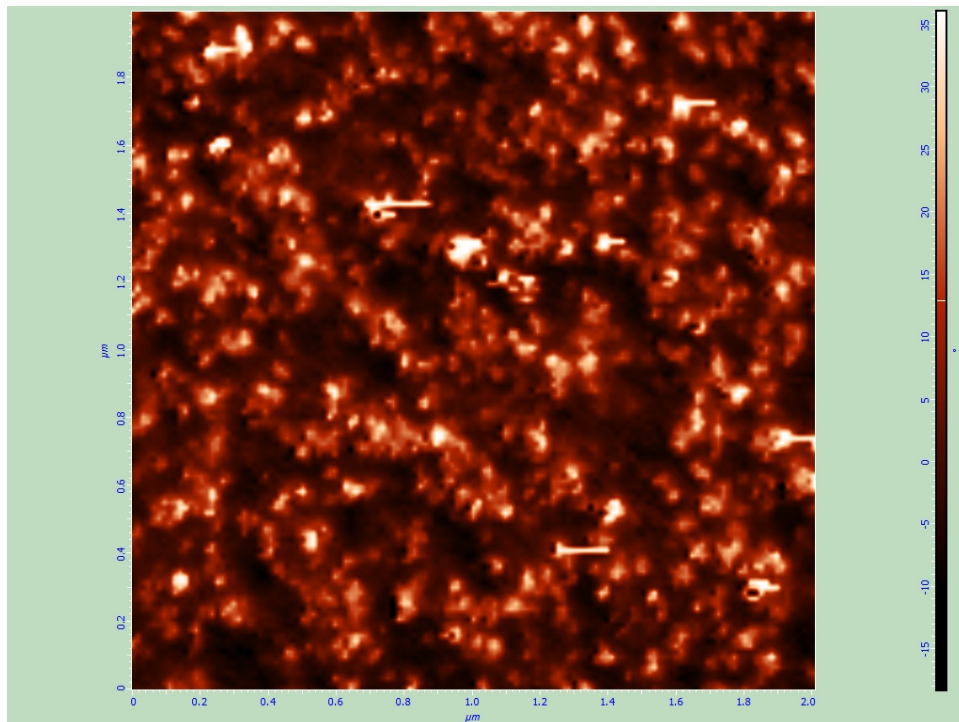


Abbildung 5.63: AFM-Aufnahme (Phase) der PDMS-Probe (Bayer AG, Leverkusen, Typ 2030) mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (Fläche 2 x 2 μm²)

und kann durchaus mit dem in der Abb. 5.60 verglichen werden. Außerdem korrelieren die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen AFM-Aufnahmen mit den Aufnahmen anderer Poly(dimethylsiloxane) aus anderen Quellen ziemlich gut^{5,6,23,68,75}.

Allgemein erweist sich die AFM-Mikroskopie als eine hilfreiche und gut geeignete Methode zur Untersuchung der Oberfläche eines mit Partikeln gefüllten Polymers. Die Frage, ob die Verteilung der Partikeln in der Polymermatrix homogen ist, kann ausführlich beantwortet werden. Manchmal ist es allerdings - wie auch im vorliegenden Fall - schwierig, die optimalen Messparameter zu erzielen, um zeitgleich eine gute Abbildung der Oberfläche und ein gutes Phasenbild zu erhalten. Man muss dann einen Kompromiss eingehen: es wird entweder die Topografie der Oberfläche unter den bestimmten Messbedin-

gungen oder der Phasenübergang unter anderen Parametern aufgenommen. Eine weitere Untersuchung der Probenoberfläche (z.B. REM-Mikroskopie (siehe Kapitel 5.4) bzw. TEM-Mikroskopie) des Polymers ist deswegen in manchen Fällen ratsam.

5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Oberflächenstruktur der PDMS-Proben aufzuklären wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an der Universität Duisburg-Essen am Institut für Anorganische Chemie (Prof. Dr. M. Epple) durchgeführt. Die Aufnahmen wurden von Herrn Dipl.-Ing. S. Boukercha auf dem Rasterelektronenmikroskop „FEI QUANTA 400 FEG“ (FEI Co., Niederlande) durchgeführt. Die Auflösung beträgt 2 nm bei 30 kV. Die Elementzusammensetzung erfolgte durch die Verwendung des EDAX-Analysesystems vom Typ „Genesis“ (Auflösung 132 eV für MnK_α).

In der Abbildung 5.64 ist die Oberflächenstruktur der PDMS-Probe mit 25% (w/w) SiO_2 Partikelgehalt (pyrogene Kieselsäure) (Wacker Chemie AG, Burghausen) dargestellt.

In der Abb. 5.64 (und noch deutlicher in Abb. 5.66) ist zu erkennen, dass die SiO_2 -Partikeln ein Netzwerk in der Polymermatrix bilden, was auch schon früher in der Literatur^{90,92,30} beschrieben wurde. Diese Struktur zeichnet sich durch hohe Homogenität aus. Nur vereinzelt sind Partikel nicht eindeutig zu erkennen.

Abbildung 5.65 zeigt ein Röntgenspektrum, das der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 5.64) entspricht. Die Massenanteile der Elemente aus

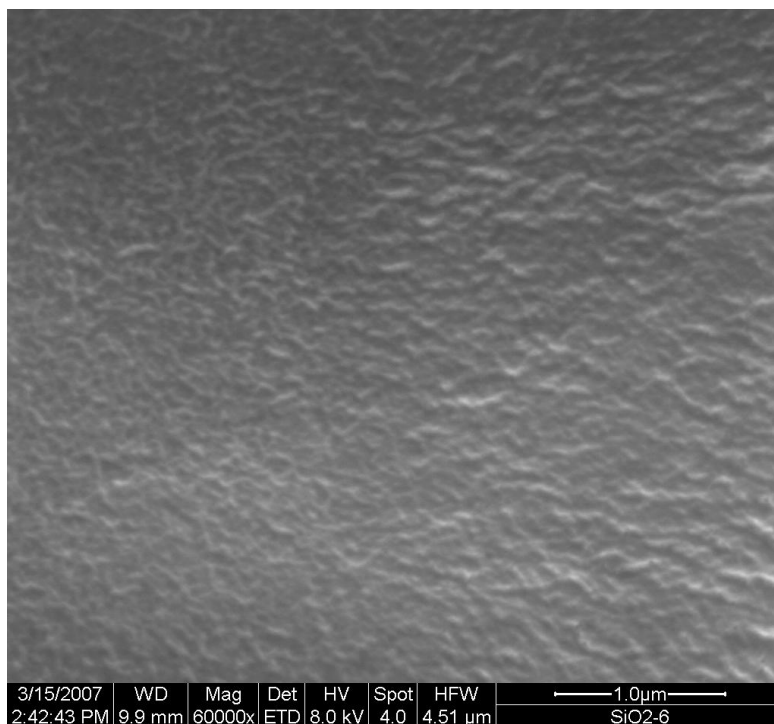


Abbildung 5.64: REM-Aufnahme der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (pyrogene Kieselsäure) (Wacker Chemie AG)(Fläche 4 x 4 µm²)

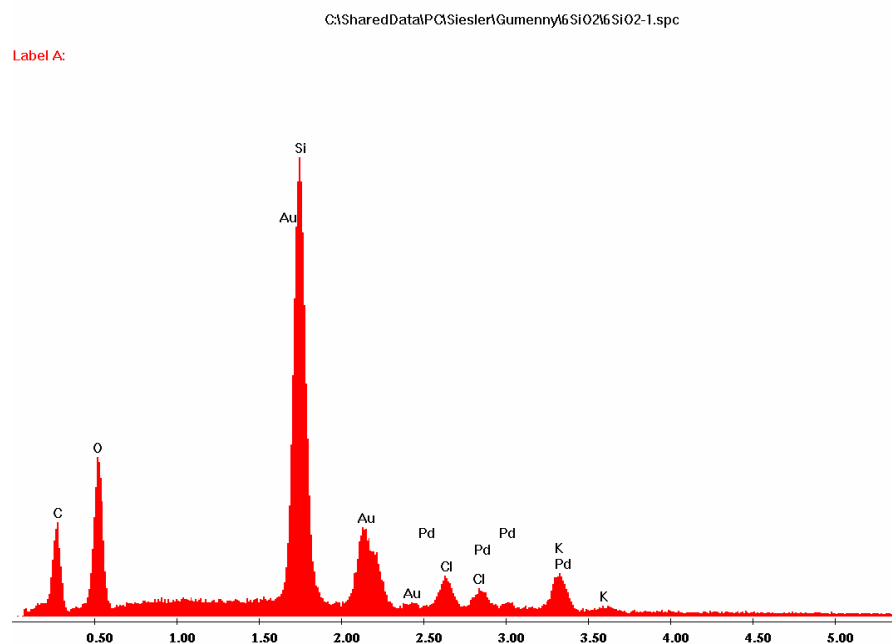


Abbildung 5.65: Röntgenspektrum der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (entspricht der REM-Aufnahme in Abb. 5.64)

diesem Röntgenspektrum stimmen mit der chemischen Zusammensetzung des zu untersuchenden Poly(dimethylsiloxans) und des Füllstoffes überein.

In der Abbildung 5.66 ist eine weitere Aufnahme der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt dargestellt. Im Unterschied zur Abbildung 5.64 ist die Auflösung in der Abbildung 5.66 höher.

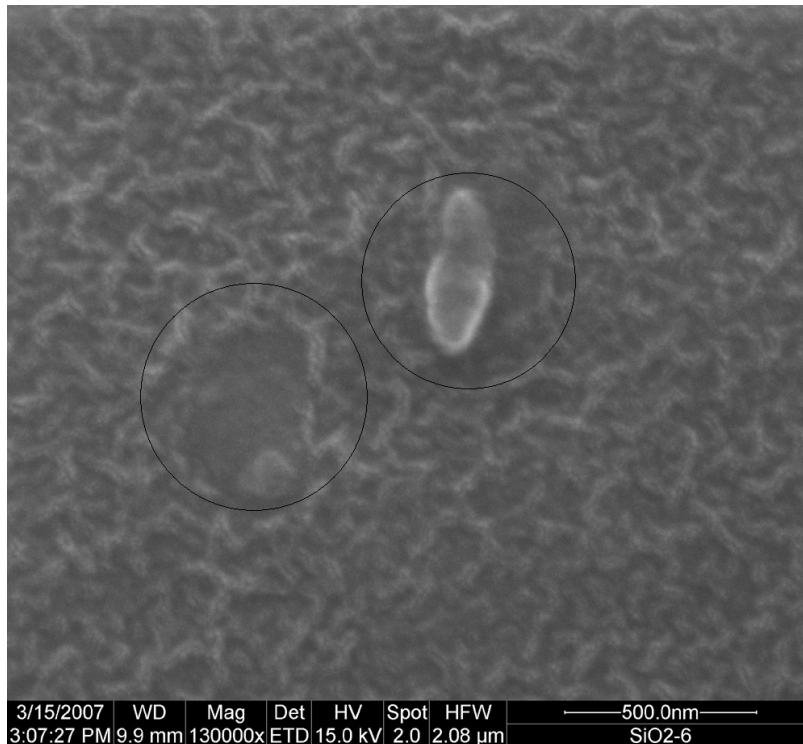


Abbildung 5.66: REM-Aufnahme der PDMS-Probe mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (pyrogene Kieselsäure) (Wacker Chemie AG)(Fläche 2 x 2 µm²)

Man kann bei der Auflösung die einzelnen Partikeln sehr gut erkennen. Allerdings bilden diese Partikeln eine kettenförmige Struktur und befinden sich in der Polymermatrix agglomeriert. Die Partikelgröße kann ebenfalls grob abgeschätzt werden und beträgt ca. 10 bis 20 nm, was mit der Herstellerangabe übereinstimmt. Die Verteilung der Partikeln ist, abgesehen von zwei fehlerhaften Stellen in der Polymermatrix (umkreiste Bereiche in Abb. 5.66), homo-

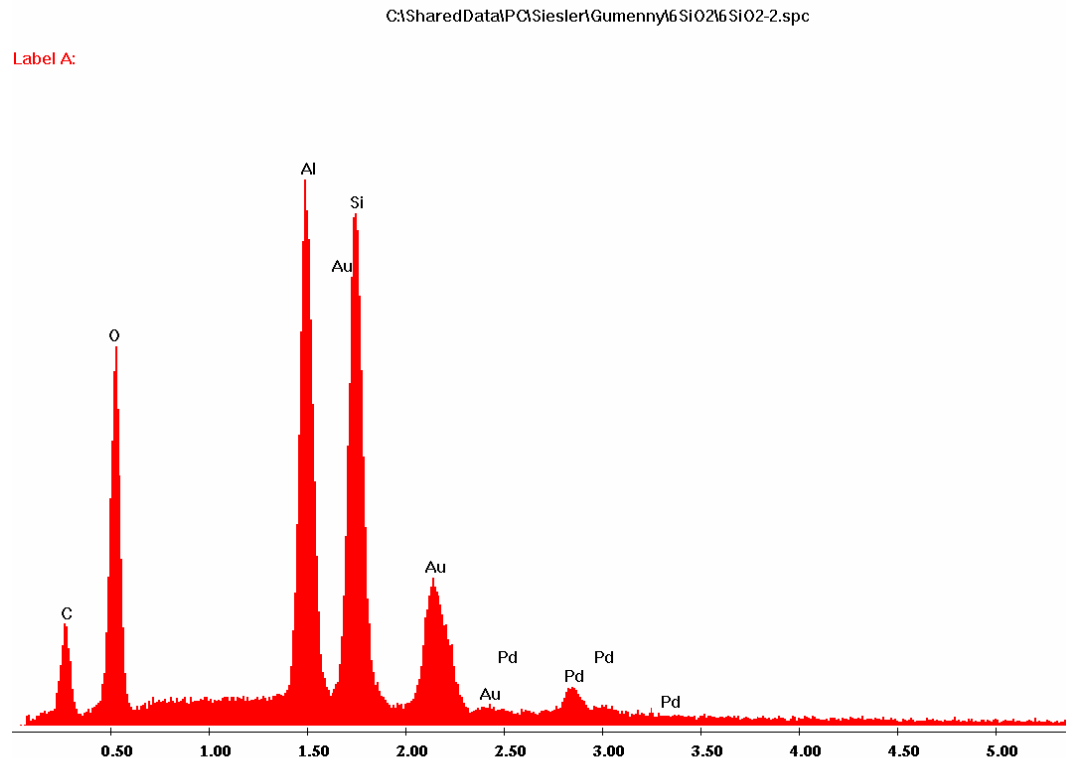


Abbildung 5.67: Röntgenaufnahme der PDMS-Folie mit 25%(w/w) SiO₂
Partikelgehalt (entspricht der REM-Aufnahme in Abb. 5.66)

gen. Diese ungewöhnlichen Einschlüsse konnten durch den Einsatz des EDX-Systems (Abb. 5.67) als Aluminiumoxid (Al-Peak im Röntgenspektrum in Abb. 5.67), das im Polymernetzwerk eingeschlossen, aufgeklärt werden. Aluminiumoxid tritt oft als Verunreinigung auf.

Es ist eine sehr gute Korrelation zwischen den Ergebnissen der AFM- und der REM-Methode zu beobachten:

- die einzelnen SiO₂-Partikeln sind zwar bei bestimmter Auflösung zu sehen, bilden jedoch aufgrund der OH-Gruppen auf der Partikelober-

fläche über Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk

- die aus beiden Methoden ermittelten Partikelgrößen stimmen gut überein
- die SiO₂-Partikeln sind gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt.

5.5 Bildgebung mit der Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie

Die FT-IR-Imagingsaufnahmen wurden mit freundlicher Unterstützung von Frau Dipl.-Chem. E. Wessel bei der Beiersdorf AG, Hamburg ausgeführt. Das dabei verwendete Spektrometer ist ein IFS66/S und Hyperion™ 3000 System der Fa. Bruker Optik GmbH (Ettlingen). Neben dem Focal Plane Array (FPA)-Detektor für die Bildgebung ist im HYPERION™ 3000 auch ein hochempfindlicher Eielement-MCT-Detektor enthalten. Mit zwei separaten Optiken wird erreicht, dass die Probe mit hoher Genauigkeit und verzerrungsfrei auf den FPA-Detektor abgebildet wird. Beim Einsatz des Eielement-Detektors wird dadurch ein maximaler Lichtdurchsatz sichergestellt ⁹⁸.

Mit der OPUS-Software wird das Übersichtsbild der Probe aufgenommen und die interessante Region selektiert. Die Ergebnisse (FT-IR-Bilder) können zwei- bzw. dreidimensional dargestellt werden.

Bei den vorliegenden Aufnahmen wurde eine PDMS-Probenfläche von 50 x 50 µm² abgebildet. Für die Auswertung der Spektren wurde eine Grundlinienkorrektur durchgeführt und die integrale Intensität der δ_s (Si-CH₃) Absorptionsbande bei 1260 cm⁻¹ für den Konturplot verwendet.

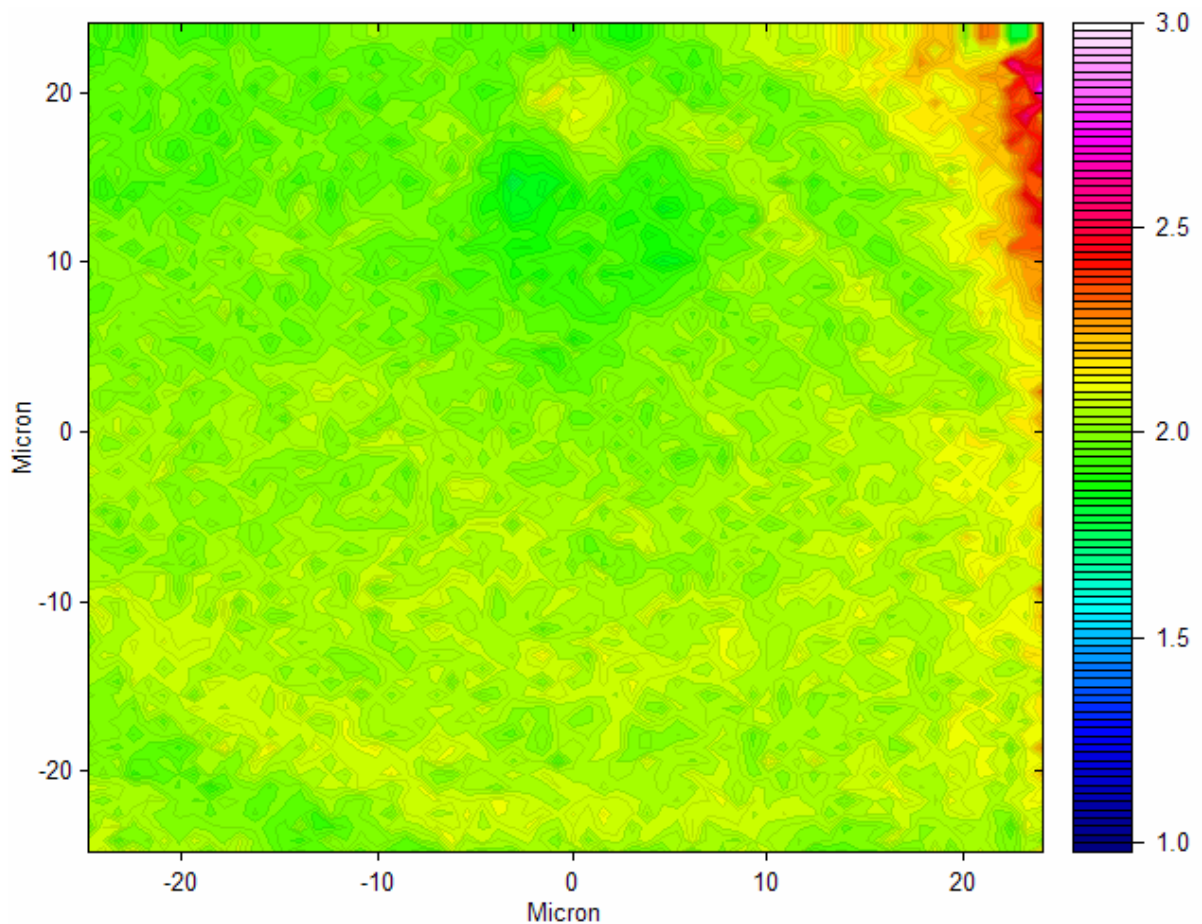


Abbildung 5.68: FTIR-Bildgebung der PDMS-Probe (Bayer AG, Leverkusen, Typ 2050) mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (50 x 50 µm²)

In den Abbildungen 5.68-5.69 sind die 2D-Bilder dargestellt. In der rechten oberen Ecke sind die Spektren leider etwas verrauscht, was auf nicht ganz optimale Ausleuchtung zurückzuführen ist.

Es wurden keine gravierenden Farbenunterschiede beobachtet. Das ist auf die laterale Auflösung der Methode zurückzuführen. Da die Spektren im MIR-Bereich mit einem Ge-Kristall im ATR-Modus aufgenommen wurden, kann mit der 1260 cm⁻¹ Absorptionsbande bestenfalls eine Auflösung von etwa 2 µm erzielt werden. Diese laterale Auflösung erwies sich allerdings als nicht ausreichend: es konnten keine wesentlichen Unterschiede an der PDMS-Ober-

fläche detektiert werden. Das bedeutet, dass die vorliegenden Agglomerate, deren Existenz mit AFM- bzw. REM-Mikroskopie nachgewiesen wurde, in einem Größenbereich liegen, der unter diesen Messbedingungen nicht aufgelöst werden kann.

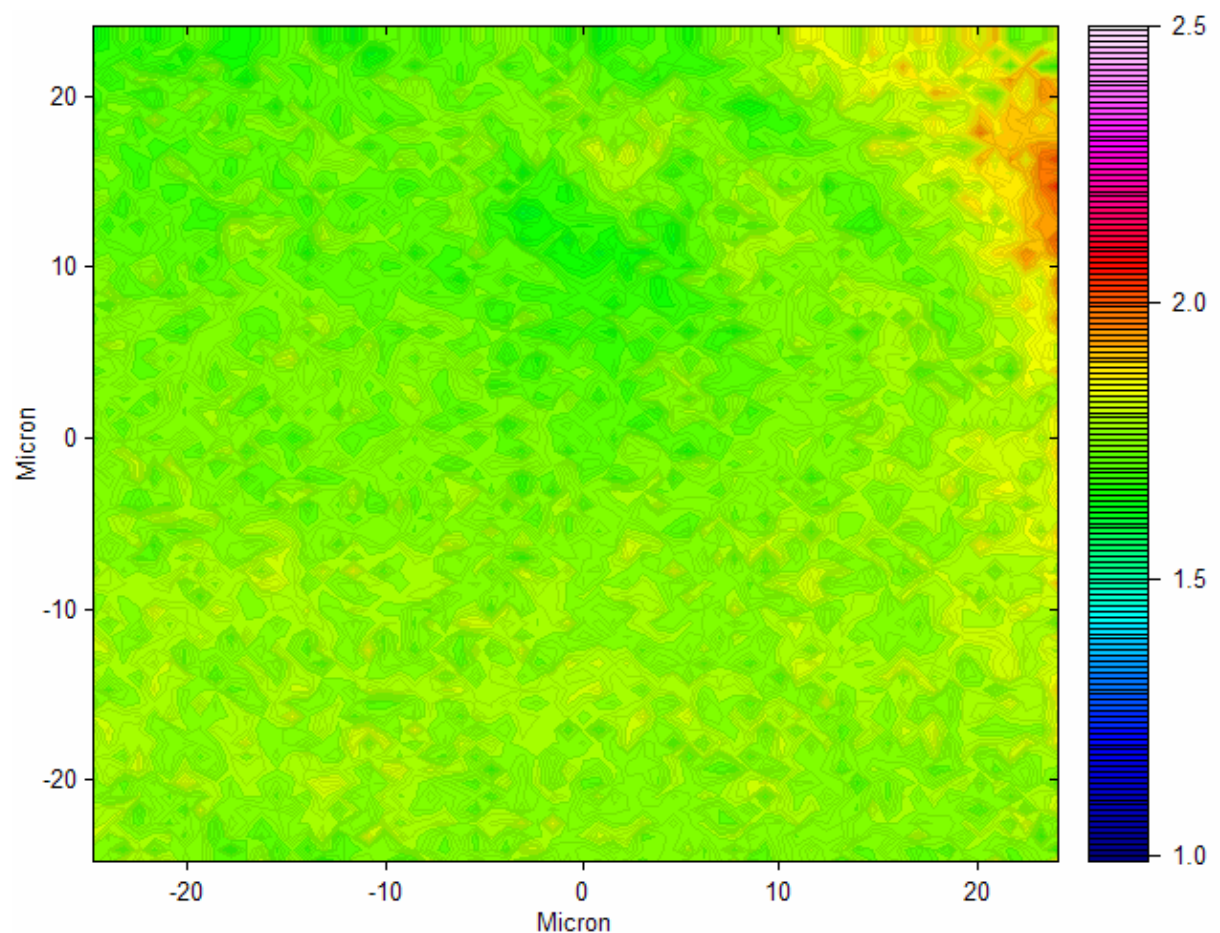


Abbildung 5.69: FTIR-Bildgebung der PDMS-Probe (Wacker Chemie AG, Burghausen) mit 25%(w/w) SiO₂ Partikelgehalt (50 x 50 µm²)

Literaturverzeichnis

1. Bokobza, L. *Macromol. Symp.*, **171**, 163-170 (2001)
2. Clement, F., Bokobza, L. and Monnerie, L. *Rubber Chem. Tech.*, **74**, 847-870 (2001)
3. Ma, J., Yu, Z.Z., Kuan, H.C., Dasari, A. and Mai, Y.W. *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 830-833 (2005)
4. Besbes, S., Bokobza, L. and Siesler, H.W. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **72**, 191-199 (1993)
5. Clement, F., Lapra, A., Bokobza, L. Monnerie, L. and Menez, P. *Polymer*, **42**, 6259-6270 (2001)
6. Bokobza, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2095-2104 (2004)
7. Stocker, W., Beckmann, J. Stadler, R. and Rabe, J.P. *Macromolecules*, **29**, 7502-7507 (1996)
8. Mark, J.E. *J. Polym. Chem., B*, **107**, 903-913 (2003)
9. Elzein, T., Galliano, A. and Bistac, S. *J. Polym. Sci.*, **42**, 2348-2353 (2004)
10. Michel, S., *Doktorarbeit*, Universität Essen, (1999)
11. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 1. Auflage (1990)
12. Günzler, H., Bock, H., *IR-Spektroskopie*, VCH Weinheim, 2. Auflage (1983)
13. Siesler, H.W., Ozaki, Y., Kawata, S., Heise, H. (Hrsg.), M., *Near-Infrared Spectroscopy*, VCH Weinheim (2002)
14. Lynch, W., *Handbook of Silicon Rubber Fabrication*, Van Nostrand and Reinhold, New York (1978)
15. Pentin, U.A., Wilkow, L.W., *Physikalische Methoden in Chemie*, „MIR“ Verlag, Moskau (2003)

16. Ferraro, J.R. and Krishan, K., *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Industrial and Laboratory Chemical Analysis*, Academic Press Inc., San Diego, CA (1990)
17. Kleimann, M., *Doktorarbeit*, Universität Essen (2002)
18. *Kunststoff-Physik im Gespräch*, BASF
19. Yuan, W.Q. and Mark, J.E., *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 206-220 (1999)
20. Burnside, S.D., Giannelis, E.P., *Journal of Polymer Physics: Part B: Polymer Physics*, **38**, 1595-1604 (2000)
21. Siesler, H.W., *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 699-705 (1985)
22. Ekgasit, S., Siesler, H.W. and Steeman, A.M., *Applied Spectroscopy*, Vol. **53**, 12, 1535-1541 (1999)
23. Bokobza, L., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **93**, 2095-2104 (2004)
24. Bokobza, L., Ladouce, L., Bomal, Y. and Amram, B., *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1006-1012 (2001)
25. Siesler, H.W., *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 467-473 (1994)
26. Sharaf, M.A., Mark, J.E. and Ahmed, E., *Colloid Polymer Science*, **272**, 504-515 (1994)
27. Fisher, D.J., *Journal of Applied Polymer Science*, **16**, 436-441 (1961)
28. Feller, C., *Vortrag* (2006)
29. Sur, G.S. and Mark, J.E., *Macromol. Chem.* **187**, 2861 – 2866 (1986)
30. Ono, S., Kiuchi, Y., Sawanobori, J. and Ito, M., *Polym. Int.* **48**, 1035 – 1041 (1999)
31. Uni-Paderborn, *Physikalisches Praktikum* (2004)
32. Daniel, L. and Hertz, Jr., *Elastomerics* (1991)

33. McCarthy, D.W., Mark, J.E., Clarson, S.J. and Schaefer, D.W., *Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics*, **36**, 1191 – 1200 (1998)
34. Siesler, H.W., *Polymer Bulletin* **9**, 471 – 478 (1983)
35. Bonart, R. and Hoffmann, K., *Colloid & Polymer Sci.* **260**, 268 – 277 (1982)
36. Tabatabaei, S., Shukohfar, A., Akhababazadeh, R. and Mirhahibi, A., *Journal of Physics: Conference Series* **26**, 371 – 374 (2006)
37. Chrusciel, J. and Scusarski, L., *Material Science*, Vol. **21**, 4 (2003)
38. Krasnow, K.S., Worobjew, N.K., Godnew, I.N., Wasiljewa, W.N., Wasiljew, W.P., Kiseljewa, W.L., Belonogow, K.N. and Gostinkin, W.P., *Physikalische Chemie*, Wisschaja Schkola, 3. Auflage (2001)
39. Nikoljskij, B.P., Smirnowa, N.A., Panow, M.U., Latugina, N.W., Paljtschewskij, W.W., Pendin, A.A., Belinskaja, F.A., Perwuchin, O.K. and Tsharikow, A.K., *Physikalische Chemie*, Chimija, St.Petersburg, 2. Auflage (1987)
40. Zanetti, M., Lomakin, S. and Camino, G., *Macromol. Mater. Eng.* **279**, 1-9 (2000)
41. Polmanteer, K.E., Servais, P.C. and Konkle, G.M., *Industrial and Engineering Chemistry*, 1576-1581 (July 1952)
42. Morgan, A.B. and Gilman, J.W., *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 1329-1338 (2003)
43. McCarthy, D.W., Mark, J.E. and Schaefer, D.W., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **36**, 1167-1189 (1998)
44. Wang, S., Long, C., Wang, I., Li, Q. and Qi, Z., *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 1557-1561 (1998)
45. Holland-Moritz, K. and Siesler, H.W., *Polymer Bulletin*, **4**, 165-170 (1981)
46. Yuan, Q.W. and Mark, J.E., *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 206-220 (1999)
47. Krysztafkiewicz, A., *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 399-408 (1989)

48. Greenwell, H.C., Jones, W., Coveney, P.V. and Stackhouse, S., *J. Mater. Chem.*, **16**, 708-723 (2006)
49. Bokobza, L. and Erman, B., *Macromolecules*, **33**, 8858-8864 (2000)
50. Ikeda, Y., Katoh, A., Shimanuki, J. and Kohijya, S., *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1186-1190 (2004)
51. Klimov, E., Hoffmann, G.G., Gumenny, A. und Siesler, H.W., *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1093-1098 (2005)
52. Zeng, Q.H., Yu, A.B., (Max) Lu, G.Q. and Paul, D.R., *J. Nanosci. Nanotech.*, **5**, 1574-1592, (2005)
53. Bokobza, L., *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 607-621 (2004)
54. Siesler, H.W., *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 467-472 (1994)
55. Siesler, H.W., *Applied Spectroscopy*, **39**, 761-765 (1985)
56. Zhao, J.G., Yoshihara, T., Siesler, H.W. and Ozaki, Y., *Physical Review*, **64** (2001)
57. Besbes, S., Cermelli, I., Bokobza, L. and Monnerie, L., *Macromolecules*, **25**, 1949-1954 (1992)
58. Besbes, S., Bokobza, L., Monnerie, L., Bahar, I. and Erman, B., *Macromolecules*, **28**, 231-235 (1995)
59. Siesler, H.W., *Polymer Bulletin*, **12**, 481-486 (1984)
60. Siesler, H.W. and Perl, W., *Mikrochim. Acta [Wien]*, **I**, 323-328 (1988)
61. Siesler, H.W., *Macromol. Chem.*, **190**, 2653-2663 (1989)
62. Bokobza, L. and Lapra, A., *J. Polym. Sci.*, **38**, 2449-2456 (2000)
63. Siesler, H.W., *Colloid & Polymer Sci.*, **262**, 223-229 (1984)
64. Ameri, A. and Siesler, H.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1349-1357 (1998)
65. Sohoni, G.B. and Mark, J.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1763-1775 (1992)

66. Madkour, T. and Mark, J.E., *Polymer Bulletin*, **31**, 615-621 (1993)
67. Mark, J.E., *J. Comp.-Aid. Mater. Design*, **3**, 311-318 (1996)
68. Bokobza, L., *Macromol. Symp.*, **205**, 61-69 (2004)
69. Praktikum für Rasterkraftmikroskopie, ETH Zürich
70. Helmer, J.D. and Polmanteer, K.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2113-2118 (1969)
71. Scherzer, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 501-514 (1995)
72. Hanson, D.E., Hawley, M., Houlton, R., Chitanvis, K. Rae, F., Orler, E.B. and Wroblewski, D.A., *Polymer*, **46**, 10989-10995 (2005)
73. Polmanteer, K.E. and Hunter, M.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 3-10 (1959)
74. Wang, Y., Bazuin, C.G. and Pezolet, M., *Macromolecules*, **34**, 6344-6352 (2001)
75. Schmidt, D.F., Clement, F. and Giannelis, E.P., *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 417-425 (2006)
76. Bokobza, L. and Rapoport, O., *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1204-1208 (2003)
77. Bokobza, L., Diop, A.L., Fournier, V., Minne, J.B. and Bruneel, J.L., *Macromol. Symp.*, **230**, 87-94, (2005)
78. Peschanskaya, N.N., Yakushew, P.N., Egorow, W.M., Bershtejn, W.A. and Bokobza, L., *Fizika Twjerdogo Tela*, **44**, 1609-1613 (2002)
79. Bokobza, L., *Macromol. Symp.*, **220**, 45-49 (2005)
80. Bokobza, L., *Macromol. Symp.*, **169**, 243-260 (2001)
81. Altstädt, V., *10.Tagung "Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen"*, 15.-17. Juni 2005
82. Bokobza, L., Buffeteau, T. and Desbat, B., *Appl. Spectr.*, **54**, 360-365 (2000)
83. Bokobza, L. and Nugay, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 215-222 (2001)
84. Siesler, H.W., *Vibrational Spectroscopy of Polymers*, American Chemical Society, (1993)

85. Lechner, M.D., Gehrke, K. and Nordmeier, E.H., *Makromolekulare Chemie*, Aufl. XVI, Birkhäuser Verlag (2003)
86. Brochure „Die Typen und Eigenschaften von ELASTOSIL® LR Flüssigsiliconkautschuk“, www.wacker.com
87. Hoffmann, G.G. (unveröffentlicht)
88. Siesler, H.W., *Adv. Polym. Sci.*, **65**, 1 (1984)
89. Dechant, J., *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademie-Verlag, Leipzig (1972)
90. Krause, M., Doktorarbeit, Universität Freiburg (2002)
91. Schytil, F. and Volpers, R., *Colloid & Polym Sci.*, **130**, 110-115 (1953)
92. Ziegler, J., Doktorarbeit, Universität Hannover (2004)
93. Brochure „Wacker Siliconöle AK“, www.wacker.com
94. Gumenny, A., Bokobza, L., Hoffmann, G.G., Klimov, E. und Siesler, H.W., Vortrag, 10.Tagung „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, Merseburg (2005)
95. *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*, Technische Information von Perkin Elmer
96. Bhargava, R., Wang, S.Q. and Koenig, J.L., *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 137 – 191 (2003)
97. Technische Information von Bruker, <http://www.brukeroptics.de>
98. Vogel, C. (nichtpublizierte Daten)
99. Hoffmann, K. and Bonart, R., *Macromol. Chem.* **184**, 1529 – 1546 (1983)
100. Bonart, R. and Hoffmann, K., *Colloid & Polymer Sci.* **262**, 1 – 8 (1984)
101. Fraser, R.D.B., *J. Chem. Phys.* **21**, (9), 1511 (1953)
102. Noll, W., *Chemie und Technologie der Silicone*, VCH Weinheim (1968)

103. Internetseite, www.amuseum.de
104. Internetseite, www.hmi.de
105. Internetseite, www.physics.leidenuniv.nl
106. Internetseite, www.wikipedia.de
107. Internetseite, www.physik.tu-berlin.de
108. Krings, E., *Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. SEM)* (2006)
109. Wilhelm, P., Chernev, B., Pölt, P., Kothleitner, G., Eichhorn, K.J., Pompe, G.,
Johner, N. and Piry, A., www.spectroscopyeurope.com
110. Akhremitchev, B.B. and Walker, G.C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1011 – 1018,
(2002)
111. Mironow, W.L., *Osnowi skanirujutschej zondowej mikroskopii*, Russische
Akademie der Wissenschaften, Nizhnij Nowgorod, (2004)
112. Meier, R.J., *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 743 – 752 (2005)
113. Chen, S., Jan, W., Chen, L., Chen, Y. and Xu, N., *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 413
– 421 (2006)
114. Schmidt, D.F., *Doktorarbeit*, Cornell University, (2003)
115. Rempp, P and Merrill, E.W., *Polymer Synthesis*, 2nd revised Edition, Hüthig &
Werp Verlag Basel, Heidelberg, New York (1991)
116. Eisele, U., *Grundlagen der Polymerphysik*, Bayer AG, Leverkusen
117. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*, VCH, Weinheim (1997)